VISIT…

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

А.Б. Бланк

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ИССЛЕДОВАНИИ И ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Национальная академия наук Украины
НТК «Институт монокристаллов»

Состояние и перспективы развития функциональных материалов для науки и техники

А.Б. Бланк

Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов

Харьков
Институт монокристаллов
2005

УДК 543:620.22

Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов / А.Б.Бланк – Харьков: "Институт монокристаллов", 2005.– 352 с.

В монографии обобщены результаты исследований автора и его коллег из Отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины в области аналитической химии неорганических функциональных материалов для новейших отраслей современной науки и техники. Обсуждены принципы метрологического обеспечения аналитического контроля функциональных материалов (ФМ). Рассмотрены методы подготовки материалов к анализу, в частности, предложенные автором и его коллегами методы вскрытия тугоплавких веществ при помощи комплексообразующих реагентов, а также получения стекловидных, квазитвёрдых и плёночных излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа, методы предварительного концентрирования микрокомпонентов. Наибольшее внимание уделено различным вариантам кристализационного концентрирования, предложенным и детально изученным автором и его сотрудниками. Обсуждены методы анализа ФМ при помощи атомной спектрометрии, включая атомно-эмиссионную, атомно-абсорбционную и рентгенофлуоресцентную спектрометрию, а также рентгеноспектральный микроанализ. Рассмотрены методы анализа ФМ с использованием молекулярной абсорбциометрии, кинетических реакций, вольтамперометрии, кулонометрии газообразующих примесей, ионометрии. Обсуждены возможности вещественного анализа ФМ. Заключительный раздел книги посвящён использованию результатов анализа для решения фундаментальных и прикладных проблем материаловедения.
Табл.: 61, рис.: 84, библиогр.: 524 назв.

Главный редактор серии
чл.-кор. НАН Украины Б.В.Гринёв

Отв.секретарь
канд. ф.-м. н. А.Е.Щербина

Редакционная коллегия выпуска:
д.х.н. В.П.Антонович, д.ф.-м.н. Н.З.Галунов, д.х.н. С.М.Десенко,
д.х.н. О.А.Запорожец

ISBN 966-02-2555-5 (серия);
ISBN 966-02-2645-4

© А.Б.Бланк, 2005
© НТК « Институт монокристаллов», 2005

Содержание

Введение 3

Глава 1 Принципы метрологического обеспечения аналитического контроля функциональных материалов 11
1.1. Нормирование предельных содержаний примесей и отклонений от стехиометрии 11
1.2. Метрологически обоснованная разбраковка продукции .. 17
1.3. Оценки предельных возможностей методики в области малых содержаний определяемых микрокомпонентов 23
1.4. Контроль однородности распределения компонентов в функциональных материалах 33
1.5. Оценка содержания примеси в веществе при отсутствии априорной информации 36
1.6. Анализ функциональных материалов и система химических мер 41
1.7. Химическая метрология и хемометрика 44
1.8. Неопределенность измерений и анализ функциональных материалов 47
Литература 50

Глава 2 Пробоподготовка 55
2.1. Измельчение анализируемых материалов 58
2.2. Переведение анализируемых материалов в раствор 59
2.3. Изготовление излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа ФМ 64
2.3.1. Порошковые и прессованные излучатели 64
2.3.2. Плавленые излучатели 70
2.3.3. Пробоподготовка при рентгенофлуоресцентном анализе растворов 72
2.3.4. Неразрушающий анализ твёрдых образцов ФМ при помощи РФС 77
Литература 82

Глава 3 Концентрирование микрокомпонентов 87
3.1. Экстракционное концентрирование 90
3.2. Дистилляционное концентрирование 102
3.3 Кристаллизационное концентрирование 108
3.4. Сорбция и соосаждение микрокомпонентов 142
Литература 143

Глава 4 Методы атомной спектрометрии 151
4.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения 151
4.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ФМ с плазматронным возбуждением спектров 157
4.3. Получение градуировочных образцов для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых солей путём быстрой кристаллизации солевого расплава 160
4.4. Анализ функциональных материалов с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой 163
4.5. Локальный анализ монокристаллов с лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров ... 169
4.6. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени 173
4.7. Атомно-абсорбционная спектрометрия 176
Литература 186

Глава 5 Рентгеноспектральный анализ 191
5.1. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия 191
5.2. Рентгеноспектральный микроанализ 213
Литература 222

Глава 6 Фотоколориметрия и спектрофотометрия растворов (молекулярная абсорбциометрия) 227
Литература 258

Глава 7 Кинетические методы анализа 263
Литература 279

Глава 8 Электрохимические методы анализа 281
8.1. Вольтамперометрия 281
8.1.1. Вольтамперометрия с ртутным капающим электродом 281
8.1.2. Инверсионная вольтамперометрия 285
8.1.3. Применение вольтамперометрии для вещественного анализа ФМ 289
8.2. Кулонометрическое определение газообразующих примесей в ФМ 291
8.3. Применение ионометрии в анализе ФМ 297
Литература 300

Глава 9 Вещественный анализ ФМ 303
9.1. Аномальные валентные состояния элементов в высокотемпературных сверхпроводниках 305
9.2. Простые и сложные оксиды, содержащиеся в виде примесей в ВТСП керамике номинального состава $YBa_2Cu_3O_X$ 309
9.3. Раздельное определение металлического и ионного серебра в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O : Ag 313
Литература 315

Глава 10 Использование результатов анализа в материаловедении 317
Литература 343

Введение

Начнем с определения понятий, включенных в название этой книги.

Термин "аналитическая химия", относящийся к самому древнему разделу химии как науки и отрасли производства, на первый взгляд не нуждается в пояснениях. Тем не менее, и по этому вопросу существуют разные, не сводимые друг к другу мнения. Дефиниция, принятая в 1993г. Федерацией Европейских химических обществ, характеризует аналитическую химию как научную дисциплину, «...которая развивает и применяет методы, способы и общую методологию получения информации о составе и природе вещества в пространстве и во времени» [1]. Ю.А. Золотов [2] определяет аналитическую химию как науку «...о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения». Согласно определению В.П. Антоновича [3] "Аналитическая химия — наука о принципах, методах и способах определения химического состава веществ". Н.П. Комарь считал, что рецептурную аналитическую химию, основанную на эмпирическом подходе к процедуре анализа, должна заменить химическая метрология — наука о путях и средствах обеспечения достоверности определения химического состава исследуемых объектов [4]. Исходя из двух последних определений, можно говорить о том, что **аналитическая химия — наука о методах изучения химического состава веществ, материалов и природных объектов, путях и средствах обеспечения достоверности**

результатов анализа. Заметим, что вещества, материалы и природные объекты являются основными классами анализируемых объектов, присутствие которых в определении аналитической химии представляется желательным. Изучение химического состава в общем случае включает данные об элементном, примесном и вещественном составе исследуемого объекта, его стехиометрии, распределении компонентов по его поверхности и объему, а также о погрешностях результатов анализа.

"Функциональные материалы" – сравнительно новый термин, введенный в научный обиход академиком НАН Украины В.П. Семиноженко в его обращении к читателям в первом номере одноименного журнала, выпускаемого Институтом монокристаллов НАН Украины [5]. **Функциональными материалами (ФМ) мы называем полупроводники, диэлектрики, сверхпроводники, ферри- и ферромагнетики, оптические, электрооптические, нелинейно-оптические, люминесцентные и радиолюминесцентные среды, являющиеся основой электронной, лазерной, сцинтилляционной, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной техники.** Характерной особенностью большинства из этих материалов, называемых также «интеллектуальными материалами», является способность быстро и обратимо изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий (температуры, давления, электрических и магнитных полей, ядерных излучений, химического состава окружающей среды и т.п.). Уровень разработок и производства ФМ в значительной мере определяет прогресс в таких отраслях народного хозяйства, как машиностроение, приборостроение, энергетика, металлургия, связь, геологоразведка, здравоохранение, охрана окружающей среды. Указанные особенности ФМ, зависимость их свойств от содержания и распределения основных компонентов, легирующих добавок и микропримесей делают эти материалы важнейшим объектом химико-аналитических исследований.

Рассмотрим области применения обсуждаемых в книге неорганических ФМ, большинство из которых относится к числу диэлектриков или полупроводников.

Монокристаллы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов применяются в качестве оптических, лазерных и сцинтилляционных материалов. Последние являются радиолюминофорами, используемыми для детектирования ядерных излучений [6, 7, 8]. Сюда относятся монокристаллы иодида натрия, активированного таллием (NaI:Tl) и иодида цезия, активированного таллием (CsI:Tl) или натрием (CsI:Na), а также неактивированные монокристаллы CsI, монокристаллы LiF:W, монокристаллы фторида кальция, легированные ионами РЗЭ, которые применяют также в качестве активных элементов лазеров, т.е. оптических квантовых генераторов (ОКГ).

Оптическими материалами являются монокристаллы фторида лития, прозрачные в вакуумном ультрафиолете [9], керамические элементы из фторида магния [10] и монокристаллы KCl для окон CO_2-лазеров [11], имеющие широкую область пропускания в ИК области спектра.

В качестве сцинтилляторов используют монокристаллы вольфраматов $CdWO_4$ [6, с. 116; 7, с. 174] и $PbWO_4$ [7, с. 193], германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ [6, с. 56; 7, с. 158], селенида цинка, активированного теллуром ZnSe:Te [6, с. 167], боратов $Li_2B_4O_7$ и $Li_6GdB_3O_9$ [12, с. 200], силиката гадолиния, активированного церием или европием, Gd_2SiO_5:Ln [7, с. 52]. Полупроводниковыми детекторами рентгеновского и гамма-излучения, работающими при комнатных температурах, служат монокристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [13, с. 174].

Монокристаллы тикора (Al_2O_3:Ti) являются твердотельными активными элементами лазеров с перестраиваемой частотой [14, с. 27]. Лазерными материалами являются также легированные неодимом монокристаллы иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели [15].

Электрооптические и нелинейно-оптические монокристаллы KH_2PO_4 и KD_2PO_4 находят применение в приборах управления лазерным излучением [16]. Монокристаллы ниобатов и танталатов ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$ и др.) используют для управления лазерным излучением и в акустооптике [12, с. 157]. Монокристаллы

ZnSe применяют в качестве оптических элементов мощных газовых лазеров [13, с. 67].

Кристаллический корунд и его разновидности (сапфир, лейкосапфир) находят широкое применение в современной технике как оптические и конструкционные материалы благодаря таким уникальным свойствам, как хорошее оптическое пропускание в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, высокая температура плавления, радиационная и химическая стойкость [14, 17, 18, 19].

Вслед за открытием Беднорцем и Мюллером сверхпроводимости купратов лантана-бария [20] был синтезирован и исследован ряд сложных купратов ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ и др.), обладающих сверхпроводимостью при температурах, превышающих температуру кипения жидкого азота [21]. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП материалы) в виде керамики, плёнок и монокристаллов стали интенсивно исследоваться, учитывая возможности их применения в энергетике, электронике, физике элементарных частиц, других областях науки и техники [22]. И хотя реализация этих возможностей потребовала решения ряда сложных фундаментальных и технических проблем и возникшие трудности до сих пор не преодолены, высокотемпературные сверхпроводники остаются одним из важных и интересных объектов исследования современного материаловедения.

Одной из немногих органических матриц ФМ, рассматриваемых в этой книге, является полиметилметакрилат, на основе которого получают пластмассовые сцинтилляторы, легированные гадолинием и предназначенные для регистрации быстрых нейтронов [23].

Контроль состава указанных ФМ является важнейшей составной частью их химической диагностики. Разнообразие и сложность этого состава, необходимость определения в ФМ почти всех элементов Периодической системы в широких диапазонах их содержаний — от десятков процентов до миллионных долей процента и менее — требует использования всего арсенала современной аналитической химии, включая не только новейшие фи-

зические и физико-химические методы, но и классические методы анализа. Важную, а в ряде случаев и решающую роль в аналитической химии ФМ играют пробоподготовка и предварительное концентрирование определяемых микрокомпонентов. А ответственное назначение ФМ делает необходимым строгий контроль качества выполняемых анализов на основе корректного метрологического подхода.

Взаимодействие химиков-аналитиков и материаловедов всё чаще выходит за рамки «аналитического обеспечения» производства и исследования ФМ. Методы и результаты анализа дают важную научную информацию, помогающую понять некоторые физические закономерности и оптимизировать условия получения новых материалов. Представляется, что указанное взаимодействие будет играть все более значительную роль в науке о материалах и методах исследования их состава.

Большинство неорганических ФМ содержит в своем составе токсичные и рассеянные элементы. Поэтому производство и исследование этих материалов нуждается в надежном аналитическом контроле воздуха рабочей зоны и близлежащих населенных мест, их почв и флоры, технологических, сточных и поверхностных вод, а методы анализа объектов природной среды являются составной частью аналитической химии ФМ.

Указанные вопросы составили основное содержание этой книги, которая является попыткой обобщения многолетнего опыта автора и его коллег из отдела аналитической химии Института монокристаллов НАН Украины в рассматриваемой области. Область эта не просто широка, она почти необъятна; поэтому далеко не все её стороны рассмотрены достаточно полно, и это, конечно, может быть поставлено автору в вину. В частности, в книге не рассматривается использование масс-спектрометрических, ядерно-физических и некоторых других высокочувствительных методов определения микрокомпонентов неорганических ФМ. Но автор надеется на снисходительность читателей, которые, ко-

нечно, помнят крылатую фразу Козьмы Пруткова о том, что «нельзя объять необъятное».

Хотелось бы надеяться, что в этой книге достойно представлена школа профессора Н.П. Комаря, у которого автор учился химической метрологии – основе современной аналитической химии.

Эта книга не могла бы увидеть свет без поддержки и содействия генерального директора НТК «Институт монокристаллов» академика НАН Украины В.П.Семиноженко и директора Института сцинтилляционных материалов НТК «Институт монокристаллов» члена-корреспондента НАН Украины Б.В. Гринёва, без совместных работ автора книги, посвящённых метрологическим аспектам анализа, с профессором Харьковского национального университета А.А. Бугаевским, без предшествующих трудов коллег и учеников автора – Л.И. Афанасиади, Г.А. Бабич, К.Н. Беликова, Л.И. Беликовой, Н.Н. Гребенюка, Т.В. Друзенко, Н.Л. Егоровой, Э.С. Золотовицкой, Т.И. Ивковой, Е.П. Кисиль, Л.П. Манжелий, И.И. Миренской, Р.П. Панталера, В.Г. Потаповой, З.М. Спольник, С.Ю. Сумарокова, Н.И. Шевцова, Л.П. Экспериандовой и многих других. Конструктивные замечания и советы В.П. Антоновича, О.А. Запорожец, Л.П. Экспериандовой были использованы при подготовке рукописи книги к печати. Всем им автор выражает свою глубокую признательность.

Автор никогда не забудет Л.Э. Беленко, Н.И. Комиссан, И.В. Пуляеву – тех своих учеников и коллег, которые внесли свой вклад в развитие излагаемых в книге проблем, но слишком рано ушли из жизни.

Литература

1. Ю.А.Золотов. Аналитическая химия: фрагменты картины. Москва: ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, 1999, с.33.

2. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. Москва: Высшая школа, 1999. Кн.1. С.5.

3. В.П.Антонович // Енциклопедія сучасної України. Т.1. 2002. С. 454.

4. Н.П.Комарь // Изв. высш.учебн. завед. Химия и хим. технол. 1975. Т.18, №3. С.343.

5. V.P.Seminozhenko // Functional materials. 1994. V.1, No 1. P.1.

6. Л.В.Атрощенко, С.Ф.Бурачас, Л.П.Гальчинецкий, Б.В.Гринев, В.Д.Рыжиков, Н.Г.Старжинский. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наукова думка. 1998. 212с.

7. М.Б.Глобус, Б.В.Гринёв. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: Акта. 2001. 402с.

8. А.В.Гектин, Б.В.Гринёв // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: «Институт монокристаллов». 2001. С.28.

9. Л.М.Сойфер, М.И.Шахнович, А.И.Чубенко, А.Б.Бланк // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т.2, №1. С.26.

10. Л.И.Лившиц, Л.М.Перунина, И.В.Смушков. Оптическая керамика из щелочногалоидных кристаллов. Москва: НИИТЭХим. 1979. 51с.

11. В.Р.Карась. Перспективные материалы для окон CO_2 – лазеров. Москва: НИИТЭХим. 1978. 53с.

12 Б.В.Гринёв, М.Ф.Дубовик, А.В.Толмачёв. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Харьков: «Институт монокристаллов». 2002. 250с.

13. В.К.Комарь, В.М.Пузиков. Монокристаллы группы $A^{II}B^{VI}$. Выращивание, свойства, применение. Харьков: «Институт монокристаллов». 2002. 244с.

14. Е.Р.Добровинская, Л.А.Литвинов, В.В.Пищик. Монокристаллы корунда. Киев: Наукова думка. 1994. 256с.

15. Б.И.Минков, В.В.Окороков, В.А.Корниенко, А.П.Калагин // Монокристаллы, их свойства и получение. Сб. научн. тр. №8. 1982. С.57.

16. В.И.Сало, М.И.Колыбаева, И.М.Притула, В.М.Пузиков, А.В.Семёнов, Л.А.Чирва, В.Г.Васильчук // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: «Институт монокристаллов». 2001. С. 214.

17. E. Dobrovinskaya, L.Litvinov, V.Pishchik. Sapphire and other corundum crystals. Kharkov: Folio / "Institute for Single Crystals". 2002. 350 p.

18. Л.А.Литвинов // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: «Институт монокристаллов». 2001. С. 188.

19. А.Я.Данько, Н.С.Сидельникова, Г.Т.Адонкин, А.Т.Будников, Н.П.Катрич, В.Н.Канищев, С.В.Нижанковский, В.М.Пузиков // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: «Институт монокристаллов». 2001. С.200.

20. J.G.Bednortz, K.A.Müller. Z.Phys. B. 1986. Bd. 64. S.189.

21. Г.П.Швейкин, В.А.Губанов, А.А.Фотиев, Г.В.Базуев, А.А.Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Москва: Наука. 1990. 240с.

22. Высокотемпературные сверхпроводники. Москва: Мир. 1988. 400с. / Chemistry of High-Temperature Superconductors. Ed. D. L. Nelson, M.S. Whittingham, T.F.George. Washington: Amer. Chem, Soc. 1987./

23. I.B.Czirr // Nucl. Instrum. Met. 1973. V.108. No. 3. P.613.

Глава 1
Принципы метрологического обеспечения аналитического контроля функциональных материалов

1.1. Нормирование предельных содержаний примесей и отклонений от стехиометрии

Важнейшими характеристиками функциональных материалов (ФМ) является их химический и фазовый состав, а также морфология, т.е. дефекты решётки монокристалла (блоки, дислокации, вакансии и т.п.) и расположение кристаллитов в поликристалле. Эти характеристики, вообще говоря, связаны между собой: при определенном уровне содержаний тех или иных примесей в веществе могут появляться новые (примесные) фазы, может меняться и морфология материала.

В общем случае предельно допустимое содержание примеси в кристаллическом ФМ должно соответствовать уровню структурного совершенства монокристалла. Равновесную молярную долю вакансий в кристалле C_v (%) можно оценить по формуле [1]:

$$C_V = 10^2 \exp\left(-\Delta\mu_V k_B^{-1} T^{-1}\right), \qquad (1.1)$$

где $\Delta\mu_v$ — изменение свободной энергии Гиббса в кристалле при образовании одной вакансии, k_B = 1.38·10^{-23} Дж·К$^{-1}$ — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура, К.

Если $\Delta\mu_v = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж (т.е. 1 эВ), то при 1000 К $C_v \approx 10^{-3}$ %, а при комнатной температуре $C_v \approx 10^{-15}$ %. Однако даже при длительном отжиге кристаллов значительная часть образовавшихся ранее вакансий «замораживается»; например, их молярная доля в монокристаллах галогенидов щелочных металлов достигает 10^{-4} % [2]. Согласно оценке Стёпина [3] массовая доля примесей, создающих столько же носителей заряда, сколько их имеется в полупроводнике за счет собственных электронов и «дырок», составляет для кремния 10^{-11} %, для германия 10^{-8} %.

Плотность дислокаций в совершенных кристаллах германия и кремния составляет $10^2 - 10^3$ см$^{-2}$, а в типичных монокристаллах галогенидов щелочных металлов, выращенных из расплава, – $10^4 ... 10^8$ см$^{-2}$ [2]. Поскольку в плоскости дислокация нарушает примерно 10^2 регулярных узлов кристаллической решетки, молярная доля нарушенных дислокациями кристаллообразующих частиц для этих типов кристаллов равна соответственно $10^{-8} ... 10^{-7}$ % и $10^{-6} ... 10^{-2}$ %. Таким образом, обычный уровень структурного совершенства монокристаллов, выращиваемых из расплава, соответствует молярной доле суммы примесей $10^{-7} ... 10^{-4}$ %. Очевидно, содержание отдельных примесей должно быть на 1–2 порядка ниже.

Ввиду приближенного характера подобных оценок основой нормирования примесей в ФМ обычно являются экспериментальные данные и теоретические соображения о влиянии микрокомпонентов на полезные свойства указанных веществ. Определенную помощь в решении этого вопроса оказывает предварительное изучение примесного состава материалов при помощи комплекса методов анализа, позволяющих охватить максимально широкий набор примесей. Подобное исследование хлорида калия особой чистоты для оптических монокристаллов было выполнено во ВНИИ монокристаллов и ГЕОХИ АН СССР при участии А.Б. Бланка, Ю.В. Яковлева, Г.И. Рамендика [4, с. 13]. Для изучения примесного состава этой соли привлекли атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектрометрию, искровую масс-спектрометрию, нейтронно-активационный анализ, инверсионную вольтамперометрию, молекулярную

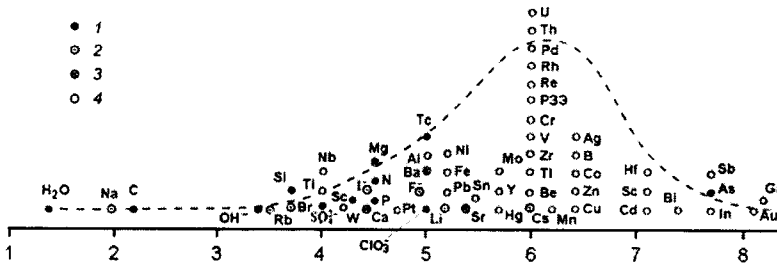


Рис. 1.1. Примесный состав хлорида калия особой чистоты для оптических монокристаллов.
Вдоль оси абсцисс отложены значения $-\lg C$ (C – массовая доля примеси, %). *1* – неметаллы, причем N – общее содержание азота, C – общее содержание органического углерода; *2* – химические аналоги основы; *3* – ионы щелочноземельных металлов; *4* – прочие ионы металлов

абсорбциометрию (спектрофотометрию растворов) и другие методы анализа, а также методы предварительного концентрирования микрокомпонентов при помощи экстракции, направленной кристаллизации, сорбции, соосаждения, ионного обмена, дистилляции и электрохимического восстановления. Данные об относительных содержаниях примесей в исследуемом веществе (C) представлены на рис. 1.1. В тех случаях, когда массовая доля примеси (%) была меньше предела определения наиболее чувствительной из применявшихся методик анализа (C_{lim}), на рисунке приведены верхние пределы C, равные C_{lim} (это относится к примесям As, Au, B, Be, Ga, Hf, In, Mo, N, Nb, Pd, Pt, Re, Sb, Sc, Th, V, W, Y, Zr, РЗЭ). Полученные данные показали, что наибольший вклад в общий примесный фон изученного материала, помимо адсорбированной воды, вносят изоморфные, органические, анионные примеси, а также ионы щелочноземельных металлов. Вместе с тем, вклад в этот фон большинства поливалентных ионов тяжелых металлов сравнительно невелик, хотя очистке от них и их аналитическому определению обычно уделяется наибольшее внимание. Очевидно, в число нормируемых должны быть, прежде всего, включены доминирующие микрокомпо-

ненты. На практике же набор примесей, контролируемых в чистом веществе, часто определяется не примесным составом материала или данными о влиянии примесей на его свойства, а наличием подходящих аналитических методик. Указанное положение в значительной мере обусловлено отсутствием общепринятого способа численной оценки качества чистого вещества. Такой оценкой мог бы служить обобщенный показатель Γ, рассчитываемый по формуле:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{I} \alpha_i \left[(C_a - C_r)/(C_a - C_{\lim}) \right]_i , \qquad (1.2)$$

где α_i – коэффициент весомости i-той примеси, C_a – предельно допустимое относительное содержание, начиная с которого примесь ухудшает свойства материала, C_r – реальное относительное содержание примеси в материале (или предел её определения $C_{\lim}$). Отношение $(C_a - C_r)/(C_a - C_{\lim})$ показывает, какая доля диапазона качества (по содержанию i-той примеси) реализуется в данном веществе (М.Д. Бурштейн, 1983 г.). Если $C_{\lim} \le C_r \le C_a$, это отношение может меняться от нуля ($C_r = C_a$) до единицы ($C_{\lim} = C_r$). Максимальная разность $C_a - C_r$ создает «запас качества», необходимость которого обусловлена погрешностями аналитического контроля и приближенным характером оценок C_a. В качестве коэффициента весомости мы предложили [5] принимать вероятность выпуска продукции с относительным содержанием примеси, превосходящим C_a. Такой подход должен способствовать первоочередному включению в число нормируемых тех примесей, для которых значима вероятность присутствия в веществе на уровне, превосходящем C_a. В соответствии с данными рис. 1.2 коэффициенты весомости для примесей железа и цинка в иодиде натрия особой чистоты для сцинтилляционных монокристаллов равны 0.07 и 0.005 соответственно. Это послужило основой для включения первой примеси в число нормируемых и для исключения из этого числа второй примеси.

В табл. 1.1 приведен пример расчета обобщенных показателей качества двух образцов иодида натрия особой чистоты для сцинтилляционных монокристаллов. Оценки Г позволяют уверенно пред-

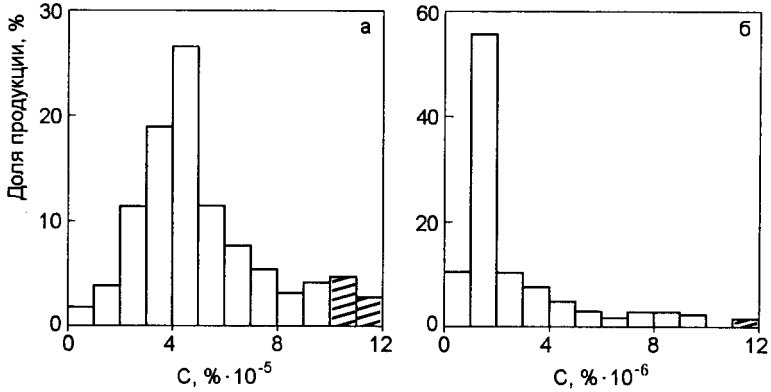


Рис. 1.2. Эмпирические распределения продукции – иодида натрия особой чистоты для сцинтилляционных монокристаллов – по массовой доле (%) примесей железа (*а*) и цинка (*б*).
Площадь заштрихованной области пропорциональна коэффициенту весомости α_i; предельно допустимые массовые доли примесей железа и цинка (C_a, %) равны соответственно 1×10^{-4} и 1×10^{-5}

почесть первый образец соли второму, тогда как обычное сравнение относительных содержаний отдельных примесей в этих образцах не дают возможности сделать вполне однозначный вывод.

В целом для определенности можно указать, что в большинстве ФМ массовые доли лимитируемых примесей не должны превышать 10^{-7}... 10^{-5} % (в полупроводниках 10^{-7}... 10^{-9} %). Массовые доли основных компонентов сложного вещества, как правило, не должны отличаться от заданных (соответствующих стехиометрическому составу) более чем на 0.01...0.03 %. Приблизительно таковы же предельно допустимые массовые доли примесных фаз. При этом следует заметить, что рентгенофазовый анализ способен обнаруживать примесные фазы лишь тогда, когда уровень их содержаний на один-два порядка выше; поэтому и здесь не обойтись без аналитической химии, точнее – того раздела анализа материалов, который называют вещественным анализом (см. гл. 9).

Таблица 1.1. Оценка качества двух образцов иодида натрия особой чистоты для сцинтилляционных монокристаллов

Примесь	C_a	C_{lim}	C_r'	C_r''	α_i	$\alpha_i \frac{(C_a - C_r')}{(C_a - C_{\text{lim}})}$	$\alpha_i \frac{(C_a - C_r'')}{(C_a - C_{\text{lim}})}$
H_2O, % $\times 10^{-1}$	3	0.2	0.9	2	0.1	0.075	0.036
IO_3^-, % $\times 10^{-4}$	5	0.4	0.8	1	0.05	0.045	0.043
OH^-, % $\times 10^{-4}$	6	2	2	3	0.02	0.020	0.015
Cl^-, % $\times 10^{-4}$	10	2	4	3	0.03	0.022	0.026
SO_4^{2-}, % $\times 10^{-4}$	10	1	3	2	0.01	0.078	0.089
K, % $\times 10^{-4}$	1	0.5	0.8	0.9	0.06	0.024	0.012
Rb, % $\times 10^{-6}$	6	2	2	3	0.01	0.010	0.008
Cs, % $\times 10^{-6}$	6	2	2	3	0.01	0.010	0.008
Mg, % $\times 10^{-5}$	10	2	4	4	0.02	0.015	0.015
Ca, % $\times 10^{-4}$	2	0.1	0.5	1	0.03	0.024	0.016
Ba, % $\times 10^{-4}$	5	0.2	0.9	2	0.05	0.042	0.031
Al, % $\times 10^{-5}$	5	0.5	0.5	2	0.005	0.005	0.003
Fe, % $\times 10^{-5}$	10	1	5	9	0.07	0.039	0.008
Bi, % $\times 10^{-6}$	5	4	4	4	0.003	0.003	0.003
Cd, % $\times 10^{-5}$	2	1	1	1	0.007	0.007	0.007
Co, % $\times 10^{-6}$	5	4	5	4	0.01	0.000	0.010
Cr, % $\times 10^{-5}$	1	0.4	0.6	0.6	0.003	0.002	0.002
Cu, % $\times 10^{-6}$	5	1	2	5	0.04	0.030	0.000
In, % $\times 10^{-6}$	5	1	2	2	0.003	0.002	0.002
Mn, % $\times 10^{-6}$	5	1	1	2	0.02	0.020	0.015
Mo, % $\times 10^{-5}$	10	1	1	2	0.003	0.003	0.003
Ni, % $\times 10^{-6}$	10	4	6	5	0.01	0.007	0.008
Pb, % $\times 10^{-6}$	5	1	2	5	0.02	0.015	0.000
Ti, % $\times 10^{-5}$	7	1	5	7	0.08	0.026	0.000
Tl, % $\times 10^{-5}$	3	1	2	2	0.01	0.005	0.005
V, % $\times 10^{-6}$	5	1	1	2	0.005	0.005	0.004
					Σ	0.534 (Γ')	0.369 (Γ'')

1.2. Метрологически обоснованная разбраковка продукции

Содержание С нормируемого компонента должно отвечать одному из следующих условий: $C < C_{upper}$ (вредная примесь); $C > C_{under}$ (основное вещество); $C_{under} < C < C_{upper}$ (легирующие добавки, некоторые компоненты основы), где C_{under} и C_{upper} – нижняя и верхняя граница поля допуска. Однако при непосредственном сравнении результата анализа из двух - трех параллельных с C_{under} (или C_{upper}) риск потребителя может достигать 50 % (рис. 1.3). Более жесткие браковочные критерии

$$C + \Delta C < C_{upper} \text{ (вредная примесь);}$$

$$C - \Delta C > C_{under} \text{ (основное вещество)} \qquad (1.3)$$

$$C - \Delta C > C_{under};\ C + \Delta C < C_{upper} \text{ (легирующая добавка)}$$

позволяют снизить риск потребителя до любого заданного значения $(1-P)/2$, которое зависит от выбранной доверительной веро-

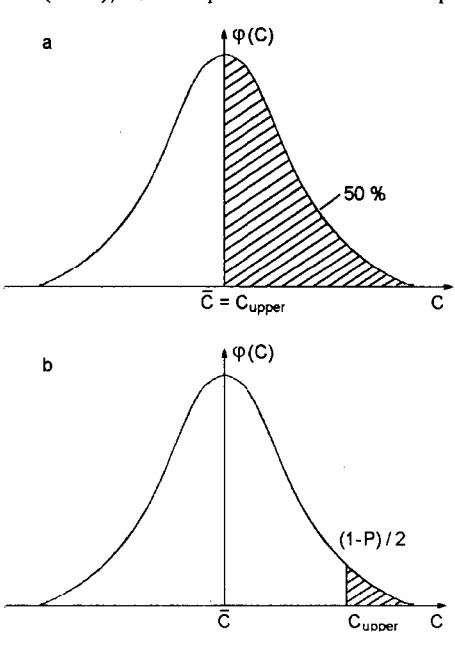


Рис. 1.3. Риск потребителя (заштрихованная часть площади под кривой распределения) при использовании браковочных критериев $\bar{C} \le C_{upper}$ (*а*) и $\bar{C} + \Delta C \le C_{upper}$ (*б*); $\varphi(C)$ – вероятность того, что результату анализа соответствует содержание вредной примеси C

ятности P. Очевидно, «запас качества» ΔC, который должен при этом создавать поставщик продукции, – это погрешность результата анализа, и, следовательно, замена менее точной методики анализа более точной будет сопровождаться реальным снижением себестоимости продукции.

Рассмотрим основные приемы метрологического обеспечения аналитического контроля ФМ, оправдавшие себя при практическом использовании на протяжении многих лет [6, 7].

Если систематические погрешности незначимы или исключены (представляется, что при аналитическом контроле ФМ указанное условие должно обязательно выполняться), случайную погрешность результата анализа рассчитывают как погрешность воспроизводимости – внутрилабораторной или межлабораторной в зависимости от соглашения заинтересованных сторон. В большинстве случаев распределение результатов анализа или их логарифмов можно аппроксимировать нормальным законом. Тогда полуширину доверительного интервала результата анализа ΔC рассчитывают по известной формуле

$$\Delta C = t(P,\nu) S_{repr} / \sqrt{n}, \qquad (1.4)$$

где $t(P,\nu)$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности P и числе степеней свободы $\nu \geq 20$, соответствующих выборочной оценке стандартного отклонения воспроизводимости S_{repr}; $n = 2...4$ – число параллельных определений; доверительная вероятность P обычно принимается равной 0.95*.

Если систематические погрешности результатов анализа значимы и не исключены, согласно нормативному документу [9] ΔC нужно рассчитывать как комбинацию оценок систематической и случайной погрешностей. Этого, однако, можно избежать, если принять меры для исключения систематических погрешностей из результатов анализа.

---

* Если закон распределения результатов анализа неизвестен, вместо уравнения (1.4) можно воспользоваться полученным из неравенства Чебышева [8, с.183] приближенным соотношением $\Delta C = \gamma S / \sqrt{n}$, которое справедливо при доверительной вероятности $P = 1 - 1/\gamma^2$ и S, практически равном стандартному отклонению генеральной совокупности.

Разбраковка продукции не должна заканчиваться сравнением верхней (нижней) границы результата анализа с нормой содержания компонента в веществе. Нужно также убедиться в том, что случайный разброс результатов не превышает допустимого уровня, а систематические погрешности незначимы.

На практике возможен только оперативный контроль сходимости, т.е. оценка разброса результатов параллельных определений. К счастью, существует, по-видимому, простая взаимосвязь между стандартными отклонениями сходимости и внутрилабораторной воспроизводимости: по данным авторов [10, с. 103; 11] первая из этих величин в 1.5...2 раза меньше второй. Согласно данным работы [12] приблизительно в таком же отношении находятся внутри- и межлабораторные погрешности воспроизводимости определения примесей в чистых веществах, если включать в первую из этих величин погрешность, обусловленную неоднородностью анализируемого материала. Можно полагать поэтому, что оперативный контроль сходимости позволит выявить недопустимые нарушения процесса анализа в данной лаборатории или, наоборот, констатировать отсутствие таких нарушений.

Дело сводится к проверке статистической гипотезы о том, что различие между регламентированной дисперсией сходимости и ее оценкой, получаемой в ходе анализа, незначимо (может быть объяснено случайными причинами). В качестве оперативной оценки сходимости удобно использовать размах варьирования $R(n)$ из n параллельных определений (когда n равно 2, 3 или 4). Для проверки гипотезы используют неравенство, получаемое из F-критерия:

$$R(n) = d(n)S(N)\sqrt{F\left(\overline{P}, n, N\right)}, \qquad (1.5)$$

где $d(n) = R(n)/S(n)$ — табличная величина, связывающая размах и стандартное отклонение из n параллельных [13, с. 90], $S(N)$ — регламентированное стандартное отклонение сходимости (для данного концентрационного интервала), полученное из $N > 20$ опытов, $F(\overline{P}, n, N)$ — коэффициент Фишера для односторонней дове-

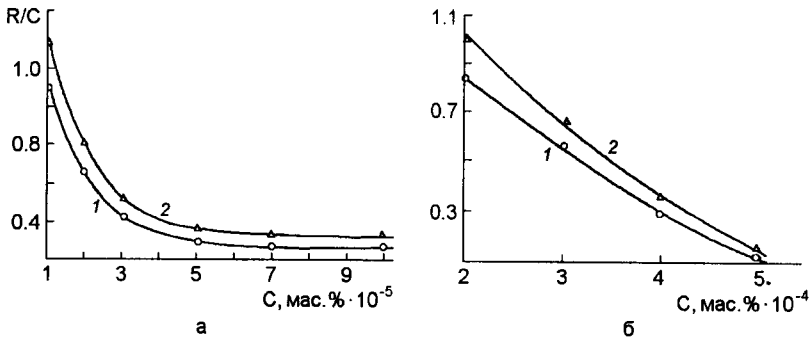


Рис. 1.4. Концентрационная зависимость R/C для методик фотометрического определения примесей железа (*а*) и хлоридов (*б*) в иодиде натрия особой чистоты для сцинтилляционных монокристаллов; $P = 0.95$, $N = 30$, $n = 2$ (*1*), $n = 3$ (*2*)

рительной вероятности $\overline{P}$ при сравнении выборочных дисперсий из n и N опытов. На рис. 1.4 представлены рассчитанные по формуле (1.5) зависимости максимально допустимого относительного размаха варьирования R/C от n и C для некоторых методик определения микрокомпонентов.

Правильность анализа контролируют периодически, проверяя значимость различия между значениями C_{anal} и C_{comp}, указанными в табл. 1.2. Из этой таблицы видно, что выявлять значимые систематические погрешности можно и в отсутствие СО. Это очень важно, т.к. в подавляющем большинстве случаев мы не располагаем СО состава ФМ.

Для такой проверки обычно используют t-критерий, однако более информативным представляется метод эллипсов, с помощью которого устанавливают, что у прямой

$$C_{anal} = a + bC_{comp} \qquad (1.6)$$

свободный член a незначимо отличается от нуля, а угловой коэффициент b — от единицы. Для этого строят эллипс, ограничивающий доверительную область параметров a и b, и убеждаются в том, что точка с координатами $\{a = 0, b = 1\}$ находится внутри

Таблица 1.2. Способы проверки правильности результатов анализа (незначимости систематических погрешностей)

Сравниваемые величины	
C_{anal}	C_{comp}
Результат анализа стандартного образца состава (СО)	Аттестованное содержание компонента в СО
Результат анализа образца в 1-й лаборатории	Результат анализа образца во 2-й (арбитражной) лаборатории
Результат анализа образца из регламентированной навески	Результат анализа образца из навески, уменьшенной (увеличенной) в несколько раз *
Результат анализа искусственной смеси двух стандартных (или заранее проанализированных) образцов данного вещества	Расчетное содержание примеси в указанной смеси
Результат анализа данного вещества при помощи регламентированной методики	Результат анализа данного вещества при помощи арбитражной методики
Найденное содержание добавки компонента в вещество-матрицу	Введенное содержание добавки в компонента в вещество-матрицу**

*Метод варьирования навесок; ** Метод добавок

этого эллипса [14]. При этом можно в отдельности устанавливать наличие или отсутствие значимых постоянной (аддитивной) и пропорциональной (мультипликативной) погрешностей (рис. 1.5).

В работе [15] показано, что метод варьирования навесок и метод добавок не дают возможности обнаружить составляющие систематической погрешности, которые пропорциональны содержаниям присутствующих в пробе сопутствующих компонентов. По-видимому, этот вывод справедлив и в случае применения для контроля правильности методики стандартных образцов состава, в которых содержания сопутствующих компонентов практически такие же, как в анализируемых образцах. Отсюда ясно, что появление значимых систематических

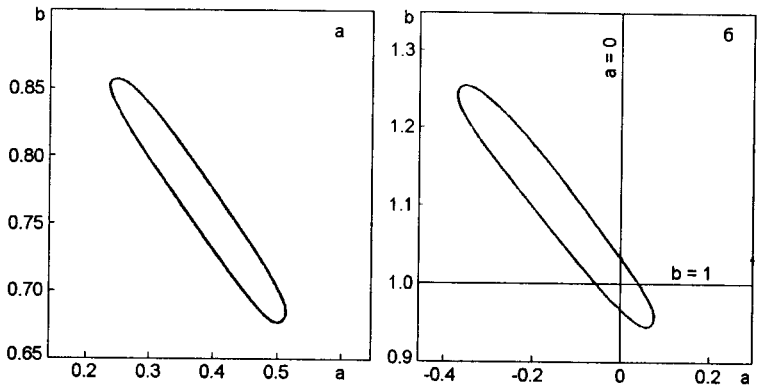


Рис. 1.5. Исследование значимости систематических погрешностей при рентгенофлуоресцентном определении меди в сверхпроводящем купрате висмута–свинца–кальция–стронция с использованием метода теоретических поправок при наличии одного (*а*) и трех (*б*) градуировочных образцов

погрешностей указанного типа следует исключать как при определении параметров градуировочной функции, так и при выполнении анализа материала, не допуская, чтобы содержания сопутствующих компонентов в анализируемых и градуировочных образцах выходили за границы диапазонов их варьирования, в пределах которых их влияние на аналитические сигналы остается практически постоянным.

Реализация изложенной процедуры невозможна без предварительной метрологической аттестации методик анализа ФМ.

В процессе аттестации необходимо и достаточно установить:

– закон распределения результатов анализа (обычно нормальное или логнормальное рапределение);

– относительные стандартные отклонения сходимости и внутрилабораторной или межлабораторной воспроизводимости (в диапазоне содержаний от предела определения C_{lim} до C_{upper} для примесей; от C_{under} до 100 % – для компонентов основы; от C_{under} до C_{upper} – для легирующих добавок); одновременно устанавливают C_{lim} для определяемых примесей;

– наличие и уровень значимых систематических погрешностей, оцениваемых из эксперимента (по t-критерию или путем построения эллипса доверительной области), а также расчетным путем на основании закона накопления погрешностей:

$$\delta_Y^2 = (\partial Y/\partial X_1)\delta_{X_1}^2 + ... + (\partial Y/\partial X_i)\delta_{X_i}^2 + ... + (\partial Y/\partial X_m)\delta_{X_m}^2, \quad (1.7)$$

где $Y = f(X_1, ..., X_i, ..., X_m)$ – косвенно измеряемое содержание определяемого компонента, которое является функцией непосредственно измеряемых величин $X_1, ..., X_i, ..., X_m$; $\delta_{X_1}, ..., \delta_{X_i}, ..., \delta_{X_m}$ – максимальные оценки систематических погрешностей непосредственно измеряемых величин $X_1, ..., X_i, ..., X_m$.

Получаемые экспериментальным и расчетным путем две разные оценки одной и той же систематической погрешности взаимно дополняют друг друга: первая – положительная или отрицательная поправка, которая может и должна быть исключена из получаемых результатов; вторая – максимальная оценка систематической погрешности, которая не имеет знака и поэтому не может быть исключена, зато может быть использована для оптимизации алгоритма анализа, т.к. позволяет выявить относительный вклад разных источников в суммарную погрешность. К счастью, при определении микропримесей в ФМ расчетная (неисключенная) систематическая погрешность (как, впрочем, и реальная систематическая погрешность, оцениваемая по t-критерию или методу эллипсов) чаще всего незначима на фоне довольно больших случайных погрешностей.

1.3. Оценки предельных возможностей методики в области малых содержаний определяемых микрокомпонентов

Предельные возможности методик определения примесей в ФМ обычно характеризуют пределом обнаружения C_{min} и пределом определения, или нижней границей определяемых содержаний C_{lim} [4, с. 16; 16; 17] Первая из этих характеристик представляет собой наименьшее содержание, при котором по данной ме-

тодике можно обнаружить статистически значимое присутствие компонента в анализируемой объекте. Вторая величина – это наименьшее содержание, которое может быть определено со случайной погрешностью, не превосходящей заданную. Очевидно, C_{min} относится к качественному анализу, а C_{lim} – к количественному.

Метрологически обоснованный подход к оценке предела обнаружения был выдвинут Кайзером [18, 19, 20]. Он исходил из того, что случайная погрешность определения в эмиссионном спектральном анализе с фотографической регистрацией слагается из флуктуаций σ_B и σ_{L+B} интенсивностей фона (I_B) и линии на этом фоне (I_{L+B}). Считая, что вблизи предела обнаружения $I_{L+B} \approx I_B$ и $\sigma_B \approx \sigma_{L+B}$, автор получил в этом предельном случае следующую формулу для стандартного отклонения спектральной линии (I_L): $\sigma_L \approx \sqrt{2}\sigma_B$. Задавая доверительную вероятность P обнаружения линии, можно связать наименьшую допустимую разность интенсивностей $I_L = I_{L+B} - I_B$ с величиной σ_L. При выполнении нормального закона распределения результатов измерений и односторонней постановке задачи минимальный аналитический сигнал составляет $2\sqrt{2}\sigma_B$ и $3\sqrt{2}\sigma_B$ для P, равного, соответственно, 0.9773 и 0.9986. Подобный подход получил значительное распространение и был применен не только к спектральному, но и к другим методам анализа (см., например, библиографию к статье [21]).

Дальнейшим развитием этого подхода явилось признание того, что доверительная вероятность обнаружения является сложной характеристикой, включающей вероятности «ложной тревоги» и «пропуска сигнала» [21, 22]. Первая из этих вероятностей (p_1) относится к случаям ошибочного обнаружения примеси, вторая (p_2) – к случаям, когда присутствующая в пробе примесь ошибочно не обнаруживается. Исходя из этого, пределом обнаружения считают диапазон содержаний, на нижней ($C_{min,1}$) и верхней ($C_{min,2}$) границах которого заданы вероятности p_1 и p_2. Пусть разностные аналитические сигналы (превышения сигналов над фоном) $z_{min,1}$ и $z_{min,2}$, которые соответствуют содержаниям $C_{min,1}$ и

$C_{min,2}$, втрое [18] и вшестеро [19, 20] превышают стандартное отклонение s_b среднего результата измерения разностного аналитического сигнала для проб, близких по составу к холостым:

$$z_{min,1} = 3s_b, \tag{1.8}$$

$$z_{min,2} = 6s_b. \tag{1.9}$$

Если при этом результаты измерения аналитического сигнала вблизи C_{min} распределены нормально, то условию (1.8) соответствует $p_1 = 0.0015$, а условию (9) — $p_2 = 0.0015$. В тех случаях, когда закон распределения результатов неизвестен, для оценки вероятностей p_1 и p_2 предложено [21] использовать неравенство Чебышева:

$$p\left\{\left|\bar{z}_{\min} - z_{\min}\right| > \gamma s_b\right\} \le 1/\gamma^2 , \tag{1.10}$$

где p — вероятность выхода $z_{\min}$ за полосу рассеяния $\pm \gamma s_b$, $\bar{z}_{\min}$ — математическое ожидание разностного аналитического сигнала, γ — некоторое положительное число (обычно 2...6).

При этом для симметричного закона распределения оказывается, что условию (1.8) соответствует $p_1 = 0.05$, а условию (1.9) — $p_2 = 0.05$. Последние значения p_1 и p_2 хотя и превышают их оценки для нормального распределения, но не являются чрезмерно большими. Поэтому формулы (1.8) и (1.9) можно использовать для приближенной оценки пределов обнаружения и в тех случаях, когда закон распределения результатов измерений аналитического сигнала неизвестен. Заметим, что величину $C_{\min,1}$ обычно называют просто «пределом обнаружения», а $C_{\min,2}$ — «пределом надежного обнаружения» [21] или «пределом гарантированной чистоты» [19]. Однако, если содержание контролируемой примеси находится вблизи $C_{\min,1}$, весьма велика вероятность p_2 «пропуска сигнала», а если это содержание C лежит в пределах $0 < C < C_{\min,1}$ — велика вероятность p_1 — «ложной тревоги».

С иных позиций к проблеме оценки предела обнаружения подошёл Н.П. Комарь [23, 24]. В основу предложенного им мето-

да оценки предельных возможностей качественных реакций было положено наличие области ненадёжно открываемых содержаний, которое ранее обнаружил F.Emich. В пределах этой области часть проб дает положительную реакцию, а часть – отрицательную, или – если использовать современную терминологию – вероятность $p(C)$ получения отличного от нуля разностного аналитического сигнала находится в диапазоне $0 < p(C) < 1$. Оценками вероятности $p(C)$ служат эмпирические частоты обнаружения исследуемого компонента. Н.П. Комарь со своими сотрудниками и учениками применил указанный подход к ряду качественных реакций с органолептической регистрацией аналитического сигнала (по появлению окраски или запаха аналитической формы) [25...28]. Позднее было показано [22], что и при атомно-эмиссионном спектральном анализе с фотографической регистрацией имеется область ненадёжно открываемых содержаний, в пределах которой аналитическая линия видна не на всех спектрограммах.

Оценку C_{min} по Комарю получают следующим образом. Если результаты измерений распределены нормально, вероятность обнаружения примеси при её содержании C, находящемся в области ненадёжно открываемых содержаний, связана с параметрами $C_{0.5}$ и H соотношениями:

$$p(C) = 1/2 \pm F(y)/2, \qquad (1.11)$$

$$y = 0.4769(C - C_{0.5})/H, \qquad (1.12)$$

где $F(y) = \left(2/\sqrt{\pi}\right)\int_0^y \exp\left(-y^2\right)d(y)$ – интеграл вероятности [29, с. 69];

$C_{0.5}$ – среднее открываемое содержание, для которого $p(C) = 0.5$;

H – вероятное отклонение, характеризующее ширину области ненадежно открываемых содержаний.

Значения $C_{0.5}$ и H находят по методу наименьших квадратов на основании ряда измерений $p(C)$, а пределом обнаружения считают содержание $C_{min} = C_{0.5} + aH$. Коэффициент a зависит от заданной вероятности обнаружения $p(C_{min})$ и принимает

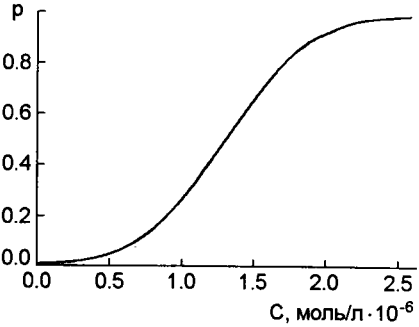


Рис. 1.6. Эмпирическая зависимость $p(C)$ в области ненадежной реакции для тест-метода обнаружения суммы тяжелых металлов в воде. $C_{0.5} = 1.3 \times 10^{-6}$ моль/л; $H = 0.3 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{min} = C_{0.5} + 2.5H = 2 \times 10^{-6}$ моль/л

значения 2.5, 3.0 и 4.0 для $p(C_{min})$ 0.95, 0.979, 0.997 соответственно. А.А. Бугаевский распространил изложенный подход на случаи, когда распределение результатов отличается от нормального [30, 31]. Рекомендации работы [31] позволяют проверить, какому из распределений — нормальному, логнормальному, экспоненциальному или распределению Вейбулла соответствуют полученные эмпирические частоты. Опыт автора книги в области качественного анализа показывает [32], что в подавляющем большинстве случаев результаты эксперимента не противоречат гипотезе о нормальном распределении, которое и используют для оценки средней открываемой концентрации, вероятного отклонения и предела обнаружения. Пример таких оценок [32, 33] представлен на рис. 1.6.

Очевидно, рассмотренный подход может быть использован для оценки предела обнаружения методов анализа, в которых аналитический сигнал регистрируют не только органолептически, но и инструментально. В последнем случае для оценки значимости различия сигналов анализируемой и холостой проб можно использовать t-критерий.

Уже отмечалось, что предел обнаружения — характеристика качественного анализа. Она оказалась полезной, например, для оценки предельных возможностей тест-методов. Количественные методики следует характеризовать иной величиной — пределом определения C_{lim}, который непосредственно связан с концентраци-

онной зависимостью случайной погрешности результата анализа (предполагается, что систематическая погрешность незначима или исключена из получаемых результатов).

В одной из первых работ по данному вопросу [16] мы рассмотрели вопрос о пределе обнаружения фотометрического анализа. Позже было показано [17, 34], что в общем случае для оценки $C_{\lim}$ необходимо установить зависимость стандартного отклонения среднего значения разностного аналитического сигнала $s_{\bar{z}}$ от значения самого сигнала $\bar{z}$ (в области его малых значений) при выполнении всех условий и операций, предусмотренных методикой анализа. Наилучшим способом нахождения этой зависимости является обработка данных аналитического архива за длительный промежуток времени.

Особенности расчета зависимости $s_{\bar{z}}(\bar{z})$ определяются способом учета общего фона, предусмотренным методикой анализа. Если каждому опыту с анализируемой пробой соответствует выполняемый одновременно опыт с холостой пробой, результаты измерения сигналов от анализируемой (z_a) и холостой (z_b) проб стохастически связаны между собой [35, 36]. В этом случае взаимосвязь величин $\bar{z}$, z_a, z_b, а также стандартных отклонений единичного результата измерения сигнала от анализируемой (s_a) и холостой (s_b) проб выражаются соотношениями:

$$\bar{z} = \sum (z_a - z_b)/n, \qquad (1.13)$$

$$s_{\bar{z}} = \left[\left(s_a^2 + s_b^2 - 2rs_a s_b \right) \right]^{1/2}, \qquad (1.14)$$

где n — число пар значений z_a и z_b, получаемых при выполнении анализа (обычно $n = 2 \div 4$); r — коэффициент корреляции.

Заметим, что s_a^2 и s_b^2 необходимо оценивать заранее из большого числа опытов ($N \geq 20$) или рассчитывать из данных аналитического архива [13, с. 85] при числе степеней свободы $\nu \geq 20$.

Если же опыты с анализируемой и холостой пробами ставят независимо друг от друга, стохастическая связь между результатами измерения z_a и z_b отсутствует; тогда $\bar{z}$ и $s_{\bar{z}}$ находят из соотношений:

$$\bar{z} = \left(\sum^{n_a} z_a / n_a - \sum^{n_b} z_b / n_b \right), \qquad (1.15)$$

$$s_{\bar{z}} = \left[s_a^2 / n_a + s_b^2 / n_b \right]^{1/2}, \qquad (1.16)$$

где n_a и n_a — число опытов с анализируемой и холостой пробами соответственно.

Из полученной зависимости $s_{\bar{z}}(\bar{z})$, используя градуировочную характеристику и известный способ оценки погрешностей косвенных измерений [13, с. 55], находят зависимость $s_{\bar{C}}(\bar{C})$, где $s_{\bar{C}}$ – стандартное отклонение среднего значения определяемого содержания $\bar{C}$. Например, для градуировочных функций $z = b_1 C + b_{11} C^2$ и $z = b_0 + b \lg C$, применяемых в фотоколориметрии [35] и атомно-эмиссионной спектрометрии [37, с. 9], $s_{\bar{C}}$ рассчитывают из выражений:

$$s_{\bar{C}} = s_{\bar{z}} \left(b_1^2 + 4 b_{11} \bar{z} \right)^{1/2}, \qquad (1.17)$$

$$s_{\bar{C}} = 2.3 / b \times 10^{u} s_{\bar{z}}, \qquad (1.18)$$

где $u = (\bar{z} - b_0)/b$.

Предел определения $C_{\lim}$ в заданное число раз η_0 должен быть больше полуширины своего доверительного интервала. Можно принять (в соответствии с практикой определения малых содержаний компонентов), что $\eta_0 = 3$. Следовательно, если результаты измерения содержания вблизи $C_{\lim}$ распределены нормально, взаимосвязь $C_{\lim}$ и $s_{C_{\lim}}$ можно выразить соотношением:

$$C_{\lim} = \eta_0 s_{C_{\lim}} t(P, \nu), \qquad (1.19)$$

где $t(P,n)$ — квантиль распределения Стьюдента при заданной доверительной вероятности P и $\nu \geq 20$ степенях свободы.

При $\bar{C} > C_{\lim}$ выполняется неравенство $\bar{C} / \{ s_{\bar{C}} t(P, \nu) \} = \eta > \eta_0$. Очевидно, используя эмпирическую зависимость $s_{\bar{C}}(\bar{C})$, значение $\bar{C} = C_{\lim}$ можно найти из системы уравнений (см. рис. 1.7*а*):

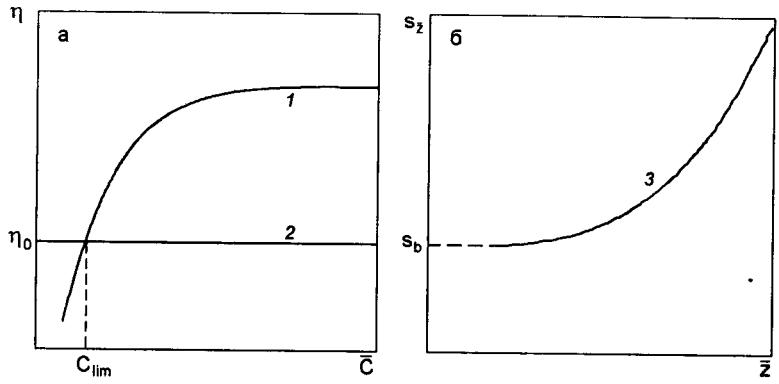


Рис. 1.7. Графические способы нахождения C_{lim} (*а*) и s_b (*б*); *1* – $\eta(\bar{C})$; *2* – $\eta = \eta_0$; *3* – $s_{\bar{z}}(\bar{z})$

$$\begin{matrix} \eta = \bar{C} / \{ s_{\bar{C}} t(P,\nu) \} \\ \eta = \eta_0 \end{matrix} \qquad (1.20)$$

Для линейной градуировочной зависимости нет необходимости преобразовывать $s_{\bar{z}}(\bar{z})$ в $s_{\bar{C}}(\bar{C})$. В этом случае C_{lim} находят по нижней границе значений аналитического сигнала ($\bar{z} = z_{\text{lim}}$), которую рассчитывают из системы уравнений:

$$\begin{matrix} \eta = \bar{z} / \{ s_{\bar{z}} t(P,\nu) \} \\ \eta = \eta_0 \end{matrix} , \qquad (1.21)$$

При обработке данных аналитического архива, когда отсутствуют данные о результатах измерения аналитических сигналов, оценки $s_{\bar{C}}$ получают непосредственно из найденных содержаний, условно рассматривая их как результаты прямых измерений. К такому упрощенному приёму приходится прибегать и в других случаях, когда не удается корректно рассчитывать $s_{\bar{z}}$ по формулам (1.14) и (1.16), а затем переходить от зависимости $s_{\bar{z}}(\bar{z})$ к зависимости $s_{\bar{C}}(\bar{C})$.

Экстраполяция рассмотренной эмпирической зависимости $s_{\bar{z}}(\bar{z})$ до $\bar{z}=0$ (рис. 1.7*б*) позволяет находить s_b по формулам (1.8) и (1.9). Такой способ оценки s_b применим и в тех случаях, когда согласно методике анализа холостые пробы отличаются по составу от анализируемых.

В аналитическом виде соотношение C_{lim} и C_{min} (по Кайзеру) удается найти только для частного случая линейной градуировочной функции при условии равенства $s_{z_{\text{lim}}}$ и $s_{\bar{z}}$, если $\bar{z}=0$:

$$C_{\text{lim}}/C_{\text{min},1}=\eta_0 t(P,\nu)s_{z_{\text{lim}}}/3s_{\bar{z}}\approx 2, \text{ если } \bar{z}=0,$$

$$C_{\text{lim}}/C_{\text{min},2}\approx 1.$$

Иначе говоря, в этом частном случае значение C_{lim} близко к пределу надежного обнаружения компонента (по Кайзеру).

Пример оценок C_{lim} и C_{min} из экспериментальных данных приведен ниже. Примесь никеля (II) в высокочистом иодиде натрия для сцинтилляционных монокристаллов определяли по экстракционно-фотометрической методике [35] в виде комплекса с α-фурилдиоксимом. Было проанализировано 30 холостых проб и в каждой серии опытов — по 15 анализируемых проб.

Приведенные в табл. 1.3 средние значения аналитического сигнала $\bar{z}$ (оптическая плотность) рассчитывали по разности средних значений сигналов от анализируемых $\bar{z}_a$ и холостых ($\bar{z}_b=2.3\cdot10^{-3}$) проб для каждой серии опытов. Массовые доли Ni(II) в NaI находили при помощи градуировочной функции:

$$z = 4.44\cdot10^{3}C - 3.90\cdot10^{6}C^{2}, \qquad (1.22)$$

Из результатов изменения сигналов от холостых и анализируемых проб рассчитывали стандартные отклонения: $s_b = 6.8\cdot10^{-4}$ (число степеней свободы $\nu_b = 29$) и приведенные в табл. 1.3 значения s_a ($\nu_a = 14$). Поскольку методика предусматривает независимое выполнение определений для анализируемых и холостых проб ($n_a = n_b = 3$), значения $s_{\bar{z}}$ рассчитывали по формуле (1.16). Значения $s_{\bar{C}}$ находили из выражения (1.17) после подстановки в него параметров градуировочной функции (1.22). Числа степеней сво-

Таблица 1.3. Исходные данные для оценки C_{lim} и C_{min} при экстракционно-фотометрическом определении Ni(II) в NaI для сцинтилляционных монокристаллов

$\bar{z}\cdot10^3$	$\bar{C}$, мас.%×10^{-5}	$s_a\cdot10^3$	$S_{\bar{z}}\cdot10^3$	$S_{\bar{C}}$, мас.% ×10^{-7}	$\nu_{\bar{z}}=\nu_{\bar{C}}$	η
0.5	0.011	1.3	0.85	1.9	23	0.28
22.8	0.50	1.5	0.95	2.2	20	11
63.2	1.4	2.0	1.2	2.8	17	24
82.4	1.9	1.6	1.0	2.3	19	40
83.9	1.9	2.0	1.2	2.8	18	32
124.3	2.9	3.3	1.9	4.5	15	30
163.7	3.8	2.6	1.6	3.9	15	46
206.2	4.9	2.8	1.7	4.2	16	55

боды, соответствующие стандартным отклонениям $s_{\bar{z}}$ и $s_{\bar{C}}$, оценивали по формуле [38]:

$$\nu_{\bar{z}}=\nu_{\bar{C}}=\nu_a\nu_b\left(n_b s_a^2+n_a s_b^2\right)^2\Big/\left(\nu_b n_b^2 s_a^4+\nu_a n_a^2 s_b^4\right). \qquad (1.23)$$

Значения η находили с помощью первого уравнения системы (1.20) при $P = 0.95$. Оказалось, что зависимости $\eta(\bar{C})$ и $s_{\bar{z}}(\bar{z})$ в данном случае удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\eta = 1.3\cdot10^6\bar{C}, \qquad (1.24)$$

$$s_{\bar{z}} = 8.6\cdot10^{-4}+4.8\cdot10^{-3}\bar{z}. \qquad (1.25)$$

Значение $C_{lim} = 2.3\cdot10^{-6}$ мас.% находили из уравнения (1.24) при $\eta = 3$. Свободный член уравнения (1.25) был принят за $s_b = s_{\bar{z}} = 8.6\cdot10^{-4}$ (при $\bar{z}=0$). Аналитические сигналы $z_{min,1} = 2.6\cdot10^{-3}$ и $z_{min,2} = 5.2\cdot10^{-3}$ рассчитывали по формулам (1.8) и (1.9), а пределы обнаружения $C_{min,1} = 5.8\cdot10^{-7}$ мас.% и $C_{min,2} = 1.2\cdot10^{-6}$ мас.% —

из градуировочной функции (1.22) после подстановки в неё значений $z_{min,1}$ и $z_{min,2}$. Можно видеть, что в данном примере C_{lim} в 4 раза превышает $C_{min,1}$ и в 2 раза – $C_{min,2}$. Из уравнений (1.20) и (1.24) находим, что относительная погрешность определения из трех параллельных содержания никеля, равного $C_{min,1}$, больше 130 отн.%, т.е. с позиций количественного анализа это содержание является «статистическим нулем».

Согласно первому из неравенств (1.3), при производственном контроле функциональных материалов ограничение риска потребителя заданным значением требует, чтобы верхний предел результата анализа не превосходил допустимого содержания примеси C_{upper}. Очевидно, разбраковка продукции с применением данной методики анализа возможна, если $(C_{lim} + \Delta C_{lim}) \le C_{upper}$, где ΔC_{lim} – полуширина доверительного интервала для содержания, равного C_{lim}. Поскольку $\Delta C_{lim} = C_{lim}/\eta_0$, а $\eta_0 = 3$, это равносильно требованию, чтобы

$$C_{lim} \le 0.75 C_{upper}. \qquad (1.26)$$

Так как в общем случае $C_{min,1}$, $C_{min,2} \neq C_{lim}$, знание одного лишь предела обнаружения не дает возможности проверить выполнение неравенства (1.26) и решить вопрос о пригодности методики для производственного контроля функционального материала.

1.4. Контроль однородности распределения компонентов в функциональных материалах

Однородность распределения компонентов – одно из важных требований, предъявляемых к большинству ФМ. Обычно для проверки однородности вещества результаты определения компонентов подвергают дисперсионному анализу [13, с. 138]. Примером более простой процедуры может служить проверка однородности стандартных образцов (СО) для рентгенофлуоресцентного анализа сложного оксида номинального состава $Ti_1Ba_{0.23}Nd_{0.23}Sm_{0.21}O_{2.89}$ [39]. Стекловидные излучатели получали,

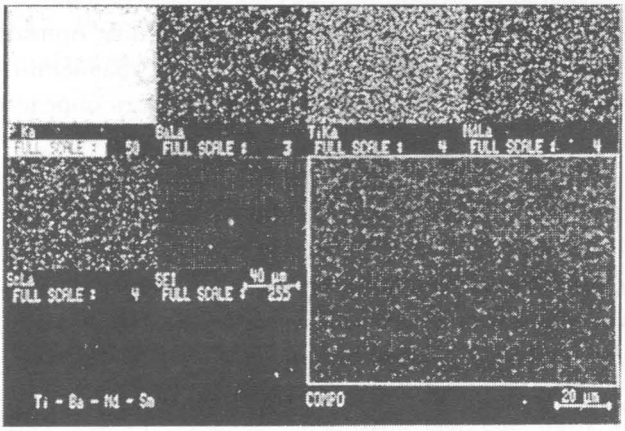


Рис. 1.8. Проверка однородности поверхности стандартного образца для рентгенофлуоресцентного анализа сложного оксида Ti–Ba–Nd–Sm–O при помощи сканирующего электронного микроскопа ISM-820

выливая расплав смеси исходных веществ с метафосфатом лития в стеклоуглеродный тигель с плоским дном [40] (подробнее этот способ изготовления излучателей изложен в гл. 2).

Однородность СО на микроуровне проверяли, используя сканирующую электронную микроскопию (рис. 1.8); в гл. 5 рассмотрены возможности количественной оценки такой однородности на основе данных рентгеновского микроанализа. Для проверки однородности СО на макроуровне при помощи кристалл-дифракционного рентгеновского спектрометра VRA-30 измеряли интенсивность характеристического излучения определяемых элементов от верхней и нижней поверхностей СО, а также от плоскости, находящейся на глубине 2 мм от поверхности (в последнем случае образец полировали до достижения нужной толщины). Результаты измерений и их статистической обработки представлены в табл. 1.4.

Незначимость различий между выборочными дисперсиями s_i^2, характеризующими разброс результатов измерения характеристического излучения данного элемента от каждой из исследуе-

Таблица 1.4. Результаты послойного измерения интенсивности ($I \times 10^{-2}$) характеристического излучения элементов, входящих в состав стандартного образца для рентгенофлуоресцентного анализа

№ образца	Исследуемая поверхность	Ba	Ti	Nd	Sm
1	верх	25413	16689	10244	13658
		25421	16681	10240	13628
		25408	16698	10242	13637
	середина	25414	16673	10243	13648
		25428	16686	10241	13624
		25407	16691	10242	13620
	низ	25432	16678	10241	13621
		25426	16669	10239	13643
		25414	16681	10241	13631
2	верх	25433	16658	10240	13681
		25449	16673	10249	13631
		25452	16665	10245	13669
	середина	25418	16686	10245	13658
		25431	16659	10249	13643
		25449	16648	10244	13664
	низ	25415	16683	10244	13686
		25439	16648	10246	13657
		25411	16654	10246	13648
$G\left(\overline{P}=0.95; k=6; \nu_i=2\right)$		0.616	0.616	0.616	0.616
G_{calc}		0.298	0.388	0.581	0.382
$F\left[\overline{P}=0.95; k-1=5; \sum_{i=1}^{k}\nu_i=12\right]$		3.11	3.11	3.11	3.11
F_{calc}		2.87	2.35	2.62	2.14

мых поверхностей, проверяли при помощи G-критерия Кохрена [41, с. 137], а между средними арифметическими $\overline{\chi}_i$ этих результатов — при помощи F-критерия Фишера [41, с. 145]:

$$G_{calc} = \max\left(s_i^2\right) \Big/ \sum_{i=1}^{k} s_i^2 \le G\left(\bar{P}, k, \nu_i\right), \qquad (1.27)$$

$$F_{calc} = \left\{\sum_{i=1}^{k} n_i \left(\bar{\chi}_i - \bar{\bar{\chi}}\right)^2 \sum_{i=1}^{k} \nu_i\right\} \Big/ \left\{(k-1)\sum_{i=1}^{k} \nu_i s_i^2\right\} \le F\left[\bar{P}, (k-1), \sum_{i=1}^{k} \nu_i\right], \qquad (1.28)$$

где k — число сравниваемых дисперсий (s_i^2) и средних ($\bar{\chi}_i$); ν_i — число степеней свободы дисперсии s_i^2; $\max(s_i^2)$ — максимальная из сравниваемых дисперсий; $\bar{\bar{\chi}}$ — генеральное среднее; $\bar{P}$ — односторонняя доверительная вероятность; $\bar{\bar{\chi}} = \sum_{i=1}^{k} \chi_i / k$; $G = \left(\bar{P}, k, \nu_i\right)$ — квантиль распределения Кохрена; $F\left[\bar{P}, (k-1), \sum_{i=1}^{k} \nu_i\right]$ — квантиль распределения Фишера. Данные табл. 1.4 позволяют принять гипотезу о незначимости различий между сравниваемыми дисперсиями и средними. В данном случае это равносильно выводу о том, что неоднородностью распределения определяемых элементов по объёму СО и различиями между двумя СО можно пренебречь по сравнению со случайными погрешностями результатов определения этих элементов.

1.5. Оценка содержания примеси в веществе при отсутствии априорной информации

Для определения примеси в веществе неизвестного состава, когда не удаётся воспользоваться заранее установленной градуировочной функцией, используют метод добавок [42, с. 50], основанный на нахождении эмпирической зависимости $z = f(C)$ разностного аналитического сигнала z от общего содержания $C = C_0 + C_{ad}$, где C_0 — искомое содержание примеси в веществе, C_{ad} — переменное содержание добавки. Однако для реализации этого метода нужно располагать априорной информацией о диапазоне изменения C_0, поскольку значения C_0 и C_{ad} должны быть соизмеримыми (при $C_{ad} \ll C_0$ или $C_{ad} \gg C_0$ оценить C_0 невозможно).

Предложен [43] приём, позволяющий оценивать C_0 без нахождения зависимости $z = f(C)$; он дополняет обычный метод добавок, а также может быть использован самостоятельно для приближённой оценки содержания примеси в веществе.

В соответствии с (1.4) и (1.19) можно считать, что содержание $C = C_0 + C_{ad}$ значимо отличается от C_0, если

$$C_{ad} > \frac{S_C \cdot t(P,\nu)}{\sqrt{n}}, \qquad (1.29)$$

где S_C – стандартное отклонение единичного результата определения содержания C; $t(P,\nu)$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности P и ν степенях свободы, соответствующих выборочной оценке S_C; n – число параллельных при определении C.

Неравенство (1.29) можно упростить, если учесть, что в первом приближении $t(P,\nu)/\sqrt{n} \approx 1$ для $n = 2...4$, $P = 0.95$ и $\nu \geq 20$:

$$C_{ad} > 3S_C. \qquad (1.30)$$

В общем виде взаимосвязь S_C и C вблизи предела определения приближённо описывается [10, с. 29] линейным уравнением:

$$S_C = a + bC. \qquad (1.31)$$

Из (1.30) и (1.31) находим, что аналитический сигнал для пробы с добавкой будет значимо отличаться от такового без добавки (при $C = C_0$) при условии, что

$$C_{ad} > \frac{3(a + bC_0)}{1 - 3b}. \qquad (1.32)$$

Если найденная опытным путём граничная добавка $C_{ad,\,bound}$ такова, что неравенство (1.32) выполняется для $C_{ad} > C_{ad,\,bound}$ и не выполняется для $C_{ad} < C_{ad,\,bound}$, то можно считать, что

$$C_{ad,\,bound} \approx 3(a + bC_0)/(1 - 3b)$$

и, следовательно,

$$C_0 \approx \frac{C_{ad,bound}(1-3b)-3a}{3b}. \qquad (1.33)$$

Если бы мы располагали хотя бы приближенными оценками a, b и $C_{ad,bound}$, из уравнения (1.33) можно было бы оценивать неизвестное содержание C_0.

Решая уравнение (1.31) относительно $C = C_{\lim}$ и принимая во внимание, что в соответствии с (1.19) $S_{LIM} = \frac{C_{\lim}}{3t(P,\nu)/\sqrt{n}}$, (где S_{LIM} – стандартное отклонение единичного результата определения $C_{\lim}$), а $t(P,\nu)/\sqrt{n} \approx 1$ (см. выше), находим, что

$$a \approx \frac{(1-3b)C_{\lim}}{3}. \qquad (1.34)$$

Согласно (1.31) относительное стандартное отклонение $S_{r,C}$ выражается соотношением:

$$S_{r,C} = a/C + b. \qquad (1.35)$$

При больших значениях C первое слагаемое становится пренебрежимо малым, а $S_{r,C}$ – приблизительно постоянным и равным

$$S_{r,C(\text{const})} \approx b. \qquad (1.36)$$

Для многих количественных методов определения малых концентраций значения $S_{r,C(\text{const})}$ лежат в диапазоне от 0.01 до 0.05 [42, с. 14].

Принимая верхнюю оценку $S_{r,C(\text{const})}$, находим из (1.33) и (1.34):

$$b \approx 0.01,$$

$$a \approx 0.3C_{\lim}, \qquad (1.37)$$

$$C_0 \approx 6(C_{ad,bound} - C_{\lim}),$$

$$C_{ad,bound} > C_{\lim}.$$

Учитывая приближённый характер оценок, соответствующих системе (1.37), $C_{ad,\,bound}$ можно находить по способу «окаймления» как среднее арифметическое двух добавок, большая из которых значимо изменяет аналитический сигнал, а меньшая практически на него не влияет. Оценка $C_{\lim}$ может быть получена в процессе предварительного изучения методики (без матрицы или же с другой матрицей).

Применение предлагаемого приёма иллюстрируют данные, относящиеся к определению марганца в хлориде калия для оптических монокристаллов при помощи каталиметрической методики [44], основанной на ускорении реакции окисления эриохрома чёрного Т пероксидом водорода в присутствии марганца(II): через фиксированное время избыток красителя экстрагируют *н*-амиловым спиртом и определяют по светопоглощению органической фазы. Предел определения для спектрофотометрического варианта методики и навески 0.5 г равен $5 \cdot 10^{-7}$ мас.%.

Аналитическими сигналами здесь служат взятые по модулю разности значений оптической плотности для растворов исследуемой соли без добавки и с добавкой определяемого элемента. Но указанные аналитические сигналы зависят не только от содержания марганца в исследуемой соли, но от скорости некаталитической реакции, которая сохраняет постоянство лишь при постоянной концентрации соли в растворе. Поэтому при выполнении анализа с помощью заранее построенного градуировочного графика или обычного метода добавок в пробу сравнения вводят заранее очищенную от марганца основу, что существенно усложняет аналитическую процедуру. Предложенный приём позволяет оценивать содержание марганца в отсутствие очищенной основы. Приближённым критерием значимости представленных в табл. 1.5 значений аналитического сигнала $\left|\overline{\Delta A}\right|$ служило неравенство $\left|\overline{\Delta A}\right| > 3S_{\Delta A}$, где $S_{\Delta A} = R_{\Delta A}/1.41$ — стандартное отклонение единичного значения ΔA_i, $R_{\Delta A}$ — размах варьирования значений ΔA_i из двух параллельных [13, с. 90].

Таблица 1.5. Исходные данные для приближённой оценки содержания марганца в образце хлорида калия для оптических монокристаллов

$C_{ad,\,bound}$, мас.% $\times 10^{-7}$	$\lvert\Delta A_i\rvert$	$\lvert\Delta\bar{A}\rvert$	$3S_{\Delta A}$	$3S_C$, мас.% $\times 10^{-7}$
2	0.008	0.017	0.039	4.2
	0.026			
3	0.012	0.020	0.033	4.5
	0.028			
5	0.032	0.042	0.039	4.8
	0.051			
8	0.056	0.063	0.030	5.4
	0.070			
10	0.072	0.082	0.042	5.7
	0.092			

Из данных табл. 1.5 находим, что $C_{ad,\,bound} = (5\cdot10^{-7} + 8\cdot10^{-7})/2 \approx$ $\approx 6.5\cdot10^{-7}$ мас.%; $C_0 \approx 6(6.5\cdot10^{-7} - 5\cdot10^{-7}) \approx 9\cdot10^{-7}$ мас.%. Полученная оценка C_0 близка к значению $8\cdot10^{-7}$ мас.%, найденному при помощи той же методики с использованием заранее построенного гра-

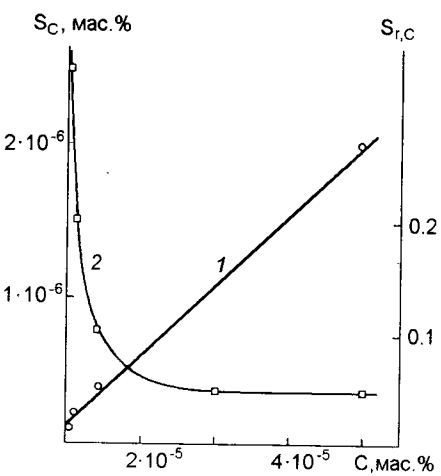


Рис. 1.9. Концентрационные зависимости S_C (*1*) и $S_{r,C}$ (*2*) при каталиметрическом определении марганца в хлориде калия для оптических монокристаллов

дуировочного графика и очищенной соли. Концентрационные зависимости S_C и $S_{r,C}$ представлены на рис. 1.9. Первая из этих зависимостей описывается уравнением прямой:

$$S_C = 1.4 \cdot 10^{-7} + 0.046C\,. \qquad (1.38)$$

В последней колонке табл. 1.5 приведены рассчитанные с помощью этого уравнения значения $3S_C$, которые подтверждают правильность выбора $C_{ad,\,bound}$ по результатам измерения $\Delta\overline{A}_i$.

Таким образом, концентрационная зависимость S_C описывается линейным уравнением (1.38), а параметры этого уравнения удовлетворительно согласуются с оценками (1.37), что подтверждает обоснованность предложенного приёма.

1.6. Анализ функциональных материалов и система химических мер

Известно, что в отличие от метра, килограмма, секунды, ампера, кельвина и канделы седьмая основная единица СИ – моль не имеет эталона (прототипа) или эталонной установки для воспроизведения, хранения и передачи размера этой единицы в практику. Поэтому единство и точность результатов измерения химического состава не могут быть обеспечены принятой в метрологии процедурой сравнения измеряемой величины с эталоном [45, с. 23]. Стандартные образцы состава [46] эталонами не являются, их применение в качестве средств измерения не обеспечивает связи результатов анализа с основной единицей количества вещества и не исключает появления в этих результатах значимых систематических погрешностей. Неопределенность, обусловленная отсутствием эталона моля, едва ли влияет на достоверность контроля примесного состава ФМ, но от неё может существенно зависеть правильность определения основных компонентов таких материалов. В этой связи представляет интерес оригинальный подход к указанной проблем, предложенный Н.П. Комарем [47...52].

Н.П. Комарь предложил построить систему химических мер на основе уникальных свойств такого химического элемента, как

иод, который практически является мононуклидом и, следовательно, его молярная масса не зависит от предыстории содержащих его веществ. Иод малотоксичен, он образует бинарные соединения постоянного состава с большим числом элементов, химические реакции I_2 и I^- со многими простыми веществами или соединениями протекают достаточно быстро в условиях, близких к нормальным. Поэтому соединения иода широко используют в титриметрии. Иод – доступный элемент, а соответствующее простое вещество, I_2, легко очистить дистилляцией и сохранять в запаянных ампулах. Отсюда – перспективность использования молекулярного иода как образцового вещества для передачи единицы количества вещества – моля в практику анализа. В работах [50, 51] намечена иерархическая схема передачи размера этой единицы в титриметрии: от первичного эталона I_2 через растворы $Na_2S_2O_3$ и $AgNO_3$ к растворам HCl, $KMnO_4$, $CuSO_4$, NaOH и комплексона(III) (Na_2H_2A). Предложено [49] использовать прецизионную гравиметрию для измерения молярных масс различных элементов, связанных с молярной массой иода. К сожалению, выполнение этой программы было прекращено в конце 70-х годов, а заложенные в ней идеи до сих пор не реализованы.

В Международной системе единиц моль равен количеству вещества, содержащего столько же структурных элементов (атомов, молекул или других частиц), сколько атомов содержится в 0.012 кг углерода-12 [45, с. 20].

Для того, чтобы применять I_2 в качестве эталонного вещества для передачи размера моля, отвечающего указанному определению, в практику аналитической химии, требуется точное (по-видимому, масс-спектрометрическое) сравнение молярной массы атома иода со стандартом – молярной массой атома ^{12}C [53]. Необходимо также разработать методы очистки молекулярного иода, контроля его чистоты и отбора проб этого эталонного вещества, выбрать связанные с иодом рабочие эталоны и предложить методы их аттестации. В статье [53] рассмотрены возможности реализации в современных условиях системы химических мер,

основанной на иодном эталоне, с целью оптимизации набора методов, применяемых в практике химического анализа, построения оптимальной системы стандартных образцов веществ и материалов, упрощения системы контроля качества измерений химического состава. Альтернативный подход к проблеме обеспечения единства измерений в аналитической химии изложен в монографии [54].

Для нашего времени характерна избыточность методов и приборов, предлагаемых для анализа различных объектов, и стихийный характер отбора тех из них, которые применяют для решения конкретных аналитических задач. Введение системы химических мер позволит точнее оценить достоверность результатов анализа разными методами с применением разной аппаратуры, поскольку получаемые оценки будут зависеть от возможностей передачи размера моля от эталона в практику соответствующего метода.

Несмотря на принципиальные ограничения, присущие существующей системе стандартных образцов состава, было бы ошибкой отказаться от использования стандартных образцов веществ и материалов в большинстве инструментальных методов анализа (особенно многоэлементных). По-видимому, необходима инвентаризация основных типов стандартных образцов (прежде всего твердых объектов) и отбор ограниченного числа стандартных образцов, аттестуемые характеристики которых непосредственно увязываются с эталоном системой образцовых и рабочих мер, а также образцовых методов измерения. Переаттестация остальных стандартных образцов, необходимых для градуировки аналитических методик, будет заключаться в их сравнении с отобранными стандартными образцами. Во всех случаях необходимо оценивать погрешности, обусловленные вариациями изотопного состава элементов, входящих в состав материалов. Придется оценить и экономические последствия переаттестации стандартных образцов.

Наконец, следует отметить, что новая система химических мер повысит информативность системы контроля качества измерений химического состава, прежде всего, методов определения основных компонентов исследуемых материалов. Можно разра-

ботать принципы системы контроля, основанные на использовании соединений определяемых элементов, аттестованных по образцовым и рабочим мерам, которые непосредственно связаны с эталоном моля.

В системе контроля качества измерений химического состава при использовании методов анализа, градуированных по стандартным образцам, существенным отличием будет надежная увязка аттестованных характеристик стандартных образцов с системой химических мер. Обеспечиваемое при этом единство измерений химического состава станет не условным (в пределах использования данного метода, данного набора стандартных образцов и т.п.), а абсолютным.

Решение этих задач, важных для всех разделов аналитической химии, позволило бы, в частности, существенно повысить надежность контроля содержания основных компонентов ФМ и уменьшить отклонения от стехиометрического состава, ухудшающие их полезные свойства.

1.7. Химическая метрология и хемометрика

Рассмотренный в предыдущем разделе вопрос о системе химических мер является одной из составных частей химической метрологии – учения о метрологически обоснованном измерении состава исследуемых объектов, которое развивал Н.П. Комарь [47, 48, 55]. Это учение относится ко всем методам и объектам анализа, включая анализ ФМ. Поскольку метрология – наука об обеспечении единства и точности (т.е. достоверности) измерений, а измерение химического состава (качественного и количественного, элементного, молекулярного, вещественного, изотопного и т.п.) составляет предмет аналитической химии, можно было бы называть химической метрологией раздел аналитической химии, изучающий пути и средства обеспечения достоверности измерений химического состава веществ, материалов и природных объектов [56].

В трудах Н.П. Комаря намечены три основных пути решения задач, стоящих перед химической метрологией:

1) создание системы передачи размера основной единицы количества вещества (моль) от первичного эталона, в качестве которого предложено использовать молекулярный иод, в практику различных методов анализа;

2) использование математической статистики для оценки и минимизации погрешностей результатов анализа;

3) оптимизация всех стадий и условий аналитической процедуры с использованием физико-химических параметров процессов, реализуемых в ходе анализа.

Последние два направления давно взяты на вооружение аналитиками и едва ли являются дискуссионными. Первое из указанных направлений, рассмотренное в разд. 1.6, пока, к сожалению, не реализовано. В работе, написанной в 1995 г., К. Доерфель по существу поддержал идею Н.П. Комаря, утверждая, что «аналитическая химия — дисциплина, лежащая между химией и метрологией» [57].

Сформировавшаяся в 80-х годах прошлого века хемометрика [58, 59] — учение о применении математических методов исследования в химии, прежде всего, в аналитической химии, для лучшего понимания химической информации. В числе вопросов, охватываемых хемометрикой, — статистическая обработка результатов измерений, оптимизация экспериментальных параметров, математическое планирование эксперимента, обнаружение и разрешение аналитических сигналов, градуировка в аналитической химии, извлечение информации из химико-аналитических данных. Нетрудно заметить, что в указанном перечне присутствуют все основные направления химической метрологии: статистика, градуировка, оптимизация условий анализа. Развитые задолго до появления хемометрики методы математического планирования эксперимента [60] и обработки спектроскопических сигналов [42] являются способами решения одной из задач химической метрологии — оптимизации стадий и условий аналитической процедуры (что ни в коей мере не умаляет роли указанных методов в современной аналитической химии).

Однако цели, поставленные перед химической метрологией и хемометрикой их основателями, различны: первая призвана

обеспечивать достоверность измерений химического состава, вторая стремится к извлечению максимальной информации из химико-аналитических данных. Соответствующий раздел хемометрики, включающий, в частности, основу качественного анализа сложных систем – теорию распознавания образов [62], не имеет аналога в концепции химической метрологии, предложенной Н.П. Комарём.

Таким образом, химическую метрологию и хемометрику объединяет не только общность построения указанных терминов из корней интернациональных слов, обозначающих «химию» и «измерение». Более глубокая связь между ними – в применении математики, прежде всего, математической статистики, для обработки и интерпретации результатов анализа. Программа работ в области химической метрологии намечает основные пути обеспечения достоверности аналитических измерений, возможности которых еще далеко не исчерпаны. Хемометрика исследует некоторые (но не все) способы решения указанных задач и развивает информационный аспект химического анализа. Взаимодополняющий характер методов и задач химической метрологии и хемометрики делает перспективным объединение их концепций и подходов в интересах аналитической химии в целом и, в частности, аналитической химии ФМ.

Метрологические аспекты играют важную роль в аналитической химии ФМ, обеспечивая достоверность и информативность их химической диагностики. Тем не менее, многие из этих аспектов, рассмотренных в настоящей главе, не являются общепризнанными. Характерным примером является расчёт доверительного интервала с использованием выборочного стандартного отклонения, оценённого заранее из большого статистического ансамбля. Многие предлагаемые количественные методики анализа ФМ характеризуют не пределом определения, а малоинформативным пределом обнаружения, рассчитанным по трёхсигмовому критерию. Ждут своего решения вопросы построения системы химических мер, а также объединения концепций хемометрики и хи-

мической метрологии в интересах аналитической химии. Таким образом, метрологическое обеспечение аналитического контроля ФМ нуждается в дальнейшем совершенствовании и развитии.

1.8. Неопределенность измерений и анализ функциональных материалов

В 1993 г. Международная организация по стандартизации (ISO) издала «Руководство по выражению неопределенности измерений» [63]. В последние годы становятся все более настойчивыми рекомендации о применении концепции, изложенной в этом руководстве, ко всем видам измерений, в том числе и к результатам химического анализа [64, 65]. В России [66] и на Украине [67] появились нормативные документы, согласно которым неопределенность является уже не рекомендуемой, а обязательной характеристикой результатов любых измерений.

Согласно рассматриваемой концепции, мы не знаем и никогда не узнаем ни истинного значения измеряемой величины, ни погрешностей результата ее измерения. Введение понятия «неопределенность» вместо привычной «погрешности» в основном направлено на то, чтобы устранить разделение погрешностей на случайные и систематические: неопределенность включает в себя как те, так и другие.

Стандартное отклонение результата прямого измерения теперь предлагается называть «стандартной неопределенностью», обозначаемой символом **u**. «Стандартную неопределенность», обусловленную случайными факторами, находят как положительный квадратный корень из выборочной дисперсии единичного или среднего значения измеряемой величины (выборочную дисперсию теперь именуют «экспериментальной дисперсией»). Эту операцию называют оценкой «стандартной неопределенности» «по типу А». «Стандартную неопределенность» систематического характера оценивают «по типу В» из неких априорных научных соображений или справочных данных. Полное исключение систематической погрешности из результатов измерений считают

невозможным. Утверждается, что в общем случае нет однозначного соответствия между случайными погрешностями и неопределенностями, оцененными «по типу А», а также между систематическими погрешностями и неопределенностями, оцененными «по типу В».

Неопределенность результата косвенного измерения, называемую «суммарной стандартной неопределенностью» и обозначаемую символом $\mathbf{u_c}$, рассчитывают из известного закона распространения погрешностей, который в традиционной метрологии использовали для оценки дисперсии результата косвенного измерения. Только вместо дисперсий результатов прямых измерений в уравнение закона распространения погрешностей подставляют возведенные в квадрат значения их «стандартных неопределенностей», оцененных «по типу А» или «по типу В». Теперь указанный закон называют «законом распространения неопределенностей». «Суммарной стандартной неопределенностью» считают положительный квадратный корень из результата применения указанного закона.

Термины «прямые измерения» и «косвенные измерения» в концепции неопределенности измерений не используются.

Наконец, то, что раньше называли доверительным интервалом (точнее, его полушириной), теперь предложено называть «расширенной неопределенностью», обозначаемой символом U, и находить ее оценку, умножая «стандартную неопределенность» или «суммарную стандартную неопределенность» на «коэффициент охвата» k – так теперь назвали квантиль распределения Стьюдента t при заданном «уровне доверия» (бывшей доверительной вероятности) P и эффективном числе степеней свободы ν_{eff}. В простейшем случае, когда «стандартную неопределенность» находят из результатов многократных измерений x_i, ν_{eff} на единицу меньше числа параллельных n.

Итак, главным в концепции неопределенности измерений является отрицание принципиальной разницы между случайными и систематическими погрешностями, а также возможности исклю-

чения систематических погрешностей из результатов измерений. Но при любых конкретных измерениях случайные и систематические составляющие погрешности по-разному влияют на получаемые результаты. Случайных погрешностей нельзя избежать, но обусловленное ими искажение результата измерения можно уменьшить, увеличивая число параллельных. Систематические погрешности не зависят от числа параллельных, но их можно выявить и исключить из результата измерения, в том числе и тогда, когда источники этих погрешностей неизвестны.

В практике химического анализа для обнаружения значимых систематических погрешностей используют ряд известных и давно оправдавших себя приемов, рассмотренных в разд. 1.2. Любой из приемов, указанных в табл. 1.2, позволяет ответить на вопрос: включают ли результаты анализа значимые систематические погрешности, а если «да», то в какую сторону и на сколько единиц содержания определяемого компонента они искажают результат анализа. Очевидно, в случае необходимости полученные данные можно использовать для внесения поправок в результаты анализа, т. е. для исключения из них значимых систематических погрешностей.

Отметим, что рассмотренный в разд. 1.2 альтернативный способ оценки систематических погрешностей аналитической процедуры — с использованием закона распространения погрешностей и максимальных оценок систематических погрешностей результатов прямых измерений — исходит из предположения, что все прямые измерения искажают результат в одну и ту же сторону, но это крайне маловероятно. Такой расчет дает лишь абсолютное значение максимально возможной систематической погрешности результата анализа, которое нельзя использовать для внесения поправки в получаемый результат.

Авторы статьи [68] уже отмечали недостатки концепции неопределенности измерений и высказались за «разумный скептицизм» в отношении применения этой концепции к результатам химического анализа. Нам представляется, что внедрение указан-

ной концепции лишь внесет смуту в среду аналитиков и затруднит обеспечение достоверности получаемых результатов, т. е. минимизацию случайных и исключение систематических погрешностей. Крайне нежелательной является также замена привычных терминов и обозначений новыми, к тому же весьма неудачными. Радикальный пересмотр метрологии аналитической химии, сложившейся в течение последних 50 лет, может нанести непоправимый вред практике химического анализа, в частности, анализа ФМ. Видимо, не случайно авторы статей, публикуемых ведущими журналами по аналитической химии, до настоящего времени, как правило, не используют концепцию неопределенности измерений.

Нельзя допустить внедрения концепции неопределенности измерений в практику аналитического контроля ФМ. Вместе с тем, из материала, изложенного в этой главе, ясно, что метрологическое обеспечение анализа ФМ нуждается в дальнейшем совершенствовании и развитии.

Литература

1. Р. Лодис, Р. Паркер. Рост кристаллов. Москва: Мир. 1974. 542с. /R.A. Laudise. The Growth of Single Crystals. New Jersy: Murray Hill; New Jersy: Englewood Cliffs. 1970/ R.L. Parker. Crystal Growth Mechanism. Washington: National Burean of Standards. 1970/

2. Ч.Б. Лущик, Р.И. Гиндина // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. Ч.1. С.5.

3. В.Д. Степин, И.Г. Горштейн, Г.З. Блюм и др. // Методы получения особо чистых веществ. Ленинград: Химия. 1969. С.25

4. А.Б. Бланк. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. Москва: Химия. 1986. 184с.

5. А.Б. Бланк // Метрология. 1972. №6. С.37

6. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №8. С.800.

7. А.Б.Бланк // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: "Институт монокристаллов". 2001. С.355.

8. Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский. Курс теории вероятности и математической статистики для технических приложений. Москва: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит. 1962. 512с.

9. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

10. Ю.Л. Плинер, Е.А. Свечникова, В.П. Огурцов. Управление качеством химического анализа в металлургии. Москва: Металлургия. 1979. 208с.

11. В.А. Разумов // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, №7. С.1157.

12. И.Д. Ковалев, С.Г. Краснова, Ю.Б. Макаров, С.В. Яньков // Высокочистые вещества. 1987. №2. С. 147.

13. К. Дёрфель. Статистика в аналитической химии. Москва: Мир. 1994. 266с. /K. Dörffel. Statistik in analytischen Chemie. Leipzig, Deutschen Verlag für Grundstoffindustrie. GmbH. 1990/

14. А.Б. Бланк, С.А. Головко, З.М. Спольник, Н.И. Шевцов. // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №2. С. 320.

15. В.Б. Гладилович // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №4. С.603.

16. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1962. Т.17, №9. С.1040.

17. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34, №1. С.5.

18. H. Kaiser, H. Specker // Fresenius' Z. anal. Chem. 1956. B.149, No 1. S. 46.

19. H. Kaiser // Z. anal. Chem. 1965. B. 209, No. 1. S. 1.

20. H. Kaiser // Z. anal. Chem. 1966. B.216, No 1. S. 80.

21. Е.Л. Гринзайд, Х.И. Зильберштейн, Л.С. Надежина, Б.Я. Юфа // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32, №11. С.2106.

22. В.В. Налимов, В.В. Недлер, М.П. Меньшова // Заводск. лабор. 1961. Т.27, №7. С.861.

23. Н.П. Комарь // Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии, Т.8. С.143.

24. Н.П. Комарь. Основы качественного химического анализа. 1. Ионные равновесия. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та. 1954. С. 336.

25. Н.П. Комарь, В.В. Киселевский, Е.Т. Туранова // Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии, Т.8. С.149.

26. Н.П. Комарь, В.В. Киселевский, Р.М. Бехер // Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии, Т.8. С.159.

27. Н.П. Комарь, В.В. Киселевский, Б.А. Эренброт // Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии, Т.8. С.167.

28. Л.П.Адамович, А.Б.Бланк, Е.К.Салийчук // Учен. зап. Харьк. ун-та. 1954. Т.54. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии, Т.12. С.273.

29. Е.Янке, Ф.Эмих, Ф.Леш. Специальные функции. Москва: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1977. 344с. /Janke–Emde–Lösch. Tabellen Höherer Funktion. Stuttgart: B.C.Teubner Verlagsgesellschaft. 1960./

30. А.А.Бугаевский, В.О.Круглов, М.С.Кравченко // Заводск. лаборатория. 1976. Т.42. №1. С.68.

31. А.А.Бугаевский, М.С.Кравченко // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, №1. С.17.

32. Р.П.Панталер, Т.И.Ивкова, Л.В.Гудзенко, О.В.Гайдук, А.Б.Бланк. Вісн. Харківськ. нац. ун-ту. 2001. №532. Хімія. Вип.7(30). С.31.

33. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь, Л.Й.Авраменко, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №6. С.643.

34. А.Б.Бланк, Н.И. Комишан, Н.Л. Хименко // Журн. аналит. химии. 1980. Т.35, №8. С.1540.

35. А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1965. Т.20, №1, С.3.

36. Е.Л.Гринзайд, Л.С.Надежина // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т.17, №4. С.571.

37. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Ленинград: Химия. 1971. 416с.

38. А.А.Бугаевский, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1971. Т.26, №1. С.11.

39. I.I.Mirenskaya, N.I.Shevtsov, A.B.Blank, K.N.Belikov. // J. Alloys and Compounds. 1999. V.286, No 1. P. 76.

40. А.Б.Бланк, Н.И.Шевцов, И.И.Миренская, З.М.Нартова // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №9. С.1724.

41. Е.И.Пустыльник. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. Москва: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит. 1968. 288с.

42. Спектроскопические методы определения следов элементов. Под ред. Дж. Вайфорднера. Москва: Мир. 1979, 496с. /Trace Analysis. Spectroscopic Methods for Elements. Editor by J.D. Winefordner. New York etc.: John Wiley and Sons. 1976/

43. А.Б. Бланк // Высокочистые вещества. 1992. №1. С. 136.

44. А.Б. Бланк, А.Я. Воронкова // Заводск. лабор. 1965. Т.31, №1. С.1299.

45. И.Ф. Шишкин. Теоретическая метрология. Москва: Изд-во стандартов, 1991. 472с.

46. А.Б. Шаевич. Стандартные образцы для аналитических целей. Москва: Химия, 1987. 184с.

47. Н.П. Комарь // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1975. Т.18, №3. С.343.

48. Н.П. Комарь // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №11. С.2277.

49. Н.П. Комарь // Доповіді АН УРСР. Хімія. 1978. №2. С.139.

50. Н.П. Комарь, О.Г.Козаченко // Журн.аналит.химии. 1978. Т.33, №10. С.2060.

51. Н.П. Комарь, О.Г.Козаченко // Журн.аналит.химии. 1981. Т.36, №4. С.646.

52. Н.П. Комарь, С.И. Вовк, Т.В. Васильева, М.И. Рубцов // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1982. Т.25, №7. С.787.

53. А.А. Бугаевский, А.Б. Бланк, М.С. Кравченко // Вестник Харьк. ун-та. 2000. №477. Химия. Вып.5(28). С. 54.

54. Ю.А. Александров. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. Санкт-Петербург: изд. им. Н.И.Новикова. 2003. 304с.

55. Н.П. Комарь // Заводск. лаборатория. 1963. Т.29, №9. С.1052.

56. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №5. С.555.

57. K. Döerffel // Fres. J. Anal. Chem. 1998. V.361. P.393.

58. Chemometrics; Mathematics and Statistics in Chemistry. Editor by B.R. Kovalsky. NATO ASI Series. Dordrecht: D.Reidel Publishing Co. 1984.

59. М.А.Шараф, Д.Л.Илмен, Б.Р.Ковальски. Хемометрика. Ленинград, Химия. 1989. 269 с. /M.A.Sharaf, D.L.Illman, B.R.Kovalski. Chemometrics. New York etc.: J. Wiley and Sons. 1986./

60. В.В.Налимов, Н.А.Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. Москва: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. 1965. 340 с.

62. П.Джурс, Т.Айзенауэр. Распознавание образов. Москва: Мир. 1977. 230с. / P.C.Jurs, T.L.Isenhour. Chemical application of pattern recognition. New York etc.: J.Wiley & Sons. 1975./

63. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Swittzerland: ISO. 1993.

64. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. 2001.

65. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е изд. Ред. С. Эллисон, М. Россин, А. Уильямс, пер. с англ. под ред. Л.А. Конопелько. СПб: ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. 2002.

66. ГОСТ РИСО/МЭК 17025-2000. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

67. ДСТУ 180/ISO 17025-2001. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.

68. Ю.И. Александров, В.И. Беляев // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №2. С.118.

Глава 2
Пробоподготовка

Важнейшими стадиями химического анализа являются пробоотбор и пробоподготовка. При аналитическом контроле ФМ редко используются традиционные приёмы получения представительных проб, применяемые в аналитической химии технических продуктов или объектов окружающей среды. И дело не только в том, что при исследовании ФМ значительно важнее предотвратить загрязнение проб определяемыми микрокомпонентами, чем при анализе других объектов. Во многих случаях содержание определяемых компонентов в ФМ можно считать одинаковым в любой макроскопической порции материала, и тогда любая проба является представительной. В некоторых случаях представительность проб ФМ можно улучшить, анализируя не исходное вещество, а концентрат микрокомпонентов, полученный из относительно большой массы исследуемого материала (см. гл. 3). Но часто содержание компонента закономерно меняется, например, вдоль направления роста монокристалла или от поверхности в объем компактного материала. В подобных случаях одной из задач химико-аналитического исследования является обнаружение и количественная характеристика указанных неоднородностей. Сказанное в еще большей степени относится к микронеоднородностям исследуемого материала, которые изучают такими специальными методами, как лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгеновская электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ (см. разд. 4.4 и 5.2).

Пробоподготовка (sample preparation) может включать предварительное разделение (separation) и концентрирование (preconcentration) определяемых компонентов, а также переведение анализируемого вещества или концентрата в форму, пригодную для получения и измерения аналитических сигналов (specimen preparation). Разделение и концентрирование при аналитическом контроле ФМ будут рассмотрены в гл. 3. Настоящая глава посвящена заключительной (а во многих случаях и единственной) стадии пробоподготовки, без которой, как правило, не обходится ни одна методика анализа ФМ.

В табл. 2.1 указаны характерные формы вещества, от которых получают аналитические сигналы в различных методах анализа. Можно видеть, что при использовании молекулярной и атомной абсорбциометрии, атомно-эмиссионной фотометрии пламени, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также вольтамперометрии и кулонометрии аналитические сигналы, как правило, получают от жидких растворов, а при использовании отражательной спектрофотометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым и плазматронным источниками возбуждения, искровой масс-спектрометрии, радиоактивационного анализа – от твёрдых проб. В любом случае, за исключением методов неразрушающего контроля монокристаллов и керамики, сначала измельчают анализируемый материал или концентрат примесей для получения порошка необходимой степени дисперсности, затем – в первой группе методов – получают водный раствор, а во второй группе методов – порошок прессуют или переплавляют. Переведению в раствор малорастворимых веществ предшествует их вскрытие при помощи специальных реагентов. Наибольшим разнообразием форм вещества, подготовленного к анализу, отличается метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии. В частности, этот метод, наряду с рентгеновским микроанализом и атомно-эмиссионной спектрометрией с лазерным источником возбуждения, может быть использован для неразрушающего анализа монокристаллов или керамики.

Таблица 2.1. Характерные формы вещества, от которых получают аналитические сигналы в различных методах анализа неорганических ФМ

Метод анализа	Форма вещества	Примечания
Молекулярная абсорбциомерия (спектрофотометрия растворов); атомно-эмиссионная спектрометрия пламени; атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной или электротермической атомизацией пробы	Водный, водно-органический или органический раствор (в методе атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией пробы иногда анализируют порошок)	Органический раствор обычно получают в результате экстракционного концентрирования определяемых микрокомпонентов
Твердофазная молекулярная абсорбциометрия (спектрофотометрия диффузного отражения)	Порошок, прессованная проба или концентрат примесей на твёрдом носителе	Чаще всего аналитический сигнал получают от концентрата примесей на модифицированном сорбенте
Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения	Порошок в кратере угольного электрода (реже – водный раствор, высушенный на торце угольного электрода)	Обычно в кратер угольного электрода помещают смесь анализируемого вещества с угольным порошком
Атомно-эмиссионная спектрометрия с лазерным источником возбуждения; рентгеновский микроанализ	Исследуемый монокристалл или керамика	Аналитический сигнал получают, сканируя лазерный луч или пучок электронов по поверхности образца
Атомно-эмиссионная спектрометрия с плазматронным источником возбуждения	Порошок (реже – водный раствор)	

Продолжение табл. 2.1

Метод анализа	Форма вещества	Примечания
Атомно-эмиссионная или масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	Водный раствор	
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	Исследуемый монокристалл или керамика, порошок, прессованная проба, плавлённый излучатель, водный раствор, квазитвёрдый излучатель, органическое стекло, плёночный излучатель, концентрат примесей на твёрдом носителе	Обычно квазитвёрдые излучатели, органическое стекло или плёночные излучатели получают из жидких концентратов определяемых микрокомпонентов
Радиоактивационный анализ, искровая масс-спектрометрия	Исследуемый монокристалл или керамика, прессованная или плавлённая проба	
Вольтамперометрия, кулонометрия	Водный раствор	

2.1. Измельчение анализируемых материалов

Измельчение — первая стадия пробоподготовки любого компактного материала. Исключением является неразрушающий контроль состава исследуемого объекта указанными выше методами; в этом случае из компактного материала обычно вырезают образец нужных размеров, рабочую поверхность которого подвергают необходимой механической обработке.

При подготовке ФМ к определению примесного состава их измельчают [1] в ручных или механических ступках из агата или кристаллического сапфира [2]. Хорошо зарекомендовала себя механическая мельница-ступка Pulverisette (Frisch,

Германия) с пестиком и ступкой из корунда. Материалы, имеющие умеренную твёрдость и не обладающие абразивными свойствами, можно измельчать в дезинтеграторе — устройстве с мелющими телами, жестко закрепленными на двух параллельно расположенных дисках, которые вращаются в противоположных направлениях. Для тонкого и сверхтонкого помола иногда используют струйные мельницы, в которых частицы предварительно раздробленного материала, увлекаемые двумя встречными потоками чистого воздуха или инертного газа, измельчаются при соударениях и взаимном истирании. Можно использовать и ультразвуковые мельницы, в которых материал измельчается под действием высокочастотных звуковых колебаний. Наиболее твёрдые и, вместе с тем, достаточно хрупкие материалы предварительно подвергают воздействию «тепловых ударов», попеременно помещая их в разогретую докрасна муфельную печь и в холодную бидистиллированную воду [2]. Многие пластичные материалы становятся хрупкими после пребывания в жидком азоте.

2.2. Переведение анализируемых материалов в раствор

Переведение в раствор малорастворимых ФМ без потерь определяемых примесей и внесения этих примесей в пробу из реагентов, конструкционных материалов и окружающей среды является непростой задачей.

Обычная обработка простых и сложных оксидов кислотами при температурах их кипения во многих случаях не достигает цели. Сплавление с флюсами (с последующим растворением плавов в кислотах) при определении распространённых микропримесей обычно приводит к недопустимому увеличению результатов холостых опытов. Использование аналитических автоклавов из фторопласта [3] позволяет воздействовать на растворяемое вещество кислотой при температуре, существенно превышающей температуру кипения кислоты при атмосферном давлении, и ис-

ключить потери растворителя вследствие его испарения из открытого сосуда [4, с. 23]. Заметно ускоряет процесс переведения в раствор малорастворимых соединений использование микроволновых печей, в которых растворяемое вещество, помещённое в аналитический автоклав, нагревается энергией электромагнитного излучения СВЧ генератора [5].

Вместе с тем, в пробоподготовке ФМ используются и такие традиционные нагревательные приборы, как электроплитки и инфракрасные лампы. Общий вид установки, хорошо зарекомендовавшей себя при кислотном разложении некоторых фторидов и иодидов [6], представлен на рис. 2.1. Спираль электроплитки закрывают алюминиевым диском. Электроплитку с образцами накрывают большой перевёрнутой воронкой, закреплённой на алюминиевом штативе (для иодидов используют воронку из стекла, для фторидов – из фторопласта). Сверху (через стекло воронки) пробы можно дополнительно нагревать инфракрасной лам-

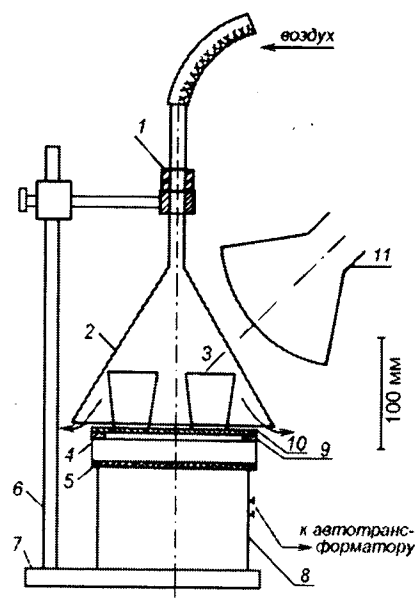


Рис. 2.1. Установка для кислотного разложения проб
1 – резиновая пробка, *2* – стеклянная воронка, *3* – кварцевый тигель, *4* – керамический нагревательный элемент с нихромовой спиралью, *5* – асбоцемент, *6* – алюминиевый штатив, *7* – мраморное основание штатива, *8* – керамическое основание электроплитки, *9* – алюминиевое кольцо, *10* – алюминиевый диск, *11* – инфракрасная лампа

пой. При помощи воздушного компрессора в трубку воронки нагнетают очищенный воздух. Ток воздуха в пространстве под воронкой, направленный сверху-вниз-наружу, препятствует загрязнению образцов во время их обработки и ускоряет отгонку продуктов разложения. Аналогичную установку можно использовать для переведения в раствор труднорастворимых соединений в результате их взаимодействия с комплексообразующими реагентами. В монографии [7] в качестве таких реагентов упомянуты иодид-, роданид-, ацетат-, тартрат-, цианид-ионы, аммиак и комплексон III. В Институте монокристаллов для растворения фторсодержащих ФМ (CaF_2, MgF_2, LiF, $LiBaF_3$) нашли применение растворы H_3BO_3 и какой-либо минеральной кислоты. Например, 0.5 г MgF_2 растворяют при нагревании в 10 мл боратного растворителя, в 1 л которого содержится 30 г борной кислоты и 317 мл концентрированной хлороводородной кислоты [8].

Для вскрытия многих простых и сложных тугоплавких оксидов — в виде монокристаллов и порошковой шихты для их выращивания — эффективным реагентом оказалась конденсированная фосфорная кислота [9...12]. Методами гетероядерной ЯМР-спектроскопии было показано, что при нагревании ортофосфорной кислоты в интервале температур (20...400) °С сначала происходит удаление большей части воды, а затем — конденсация основного компонента с образованием линейных полифосфорных кислот, сила которых увеличивается с увеличением степени их полимеризации: $H_3PO_4 > H_4P_2O_7 > H_5P_3O_{10} > H_6P_4O_{13}$ и т.д. На основе расчета интегральной интенсивности линий, отображающей число резонирующих ядер данной природы, была построена диаграмма распределения фосфора между разными кислотными формами (рис. 2.2). По мере удаления воды равновесие $H_3PO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$ смещается в сторону образования молекул H_3PO_4. В этих условиях орто-фосфорная кислота является наиболее сильным основанием, а образующиеся в результате её термоинициируемых превращений ближайшие гомологи $H_4P_2O_7$ и

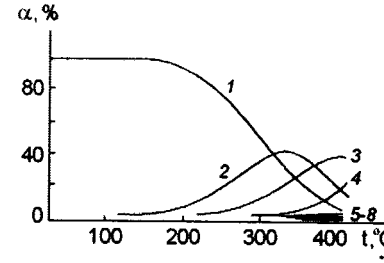


Рис. 2.2. Зависимость относительного содержания различных фосфорных кислот (а) от температуры:
1 – H_3PO_4, *2* – $H_4P_2O_7$, *3* – $H_5P_3O_{10}$, *4* – $H_6P_4O_{13}$, *5...8* – $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, где n = 5...8

$H_5P_3O_{10}$ проявляют ярко выраженную кислотную функцию, что обусловливает, в частности, наличие равновесий:

$$H_3PO_4 + H_4P_2O_7 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_3P_2O_7^- ,$$

$$H_3PO_4 + H_5P_3O_{10} \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_4P_3O_{10}^- .$$

При нагревании реакционной смеси, содержащей указанные продукты, с оксидом металла сначала происходит разрыхление металлооксидной кристаллической решетки в результате ее взаимодействия с кислотным агентом $H_4PO_4^+$, а затем – необратимое переведение катионов оксида в раствор за счет образования комплексов этих катионов с фосфатными лигандами $H_2PO_4^-$, $H_3P_2O_7^-$ и $H_4P_3O_{10}^-$. На рис. 2.3 представлены кривые растворения Al_2O_3 и $CdWO_4$, на рис. 2.4 – температурная зависимость средней скоро-

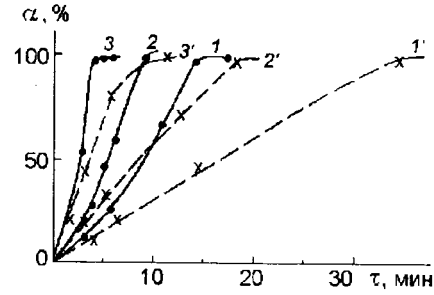


Рис. 2.3. Зависимость доли (*а*) растворенного вольфрамата кадмия (*1...3*) и оксида алюминия (*1'...3'*) от времени (*τ*, мин) при 215 °С (*1, 1'*), 270 °С (*2, 2'*) и 330 °С (*3, 3'*).
Навеска Al_2O_3 – 0.3 г, $CdWO_4$ – 0.6 г, объем исходной 70 %-ной ортофосфорной кислоты для Al_2O_3 – 10 мл, для $CdWO_4$ – 5 мл

сти растворения некоторых ФМ, в табл. 2.2 – оптимальные условия их растворения, а также эмпирические значения растворимости при 270 °С.

Таблица 2.2. Оптимальные условия растворения некоторых ФМ в конденсированной фосфорной кислоте*

Вещество	Навеска, г	Температура, °С	Время растворения, мин	Условная растворимость, г/мл**
шихта α-Al_2O_3	0.3...0.4	270	16	0.050
кристалл α-Al_2O_3	0.15	290...300	30	0.016
шихта α-Al_2O_3:Ti	0.3	270	13	0.090
кристалл α-Al_2O_3:Ti	0.2	300	25	0.020
шихта $mAl_2O_3 \cdot nY_2O_3$	0.3...0.4	270	11	0.070
шихта $mAl_2O_3 \cdot nY_2O_3 \cdot kNd_2O_3$	0.3...0.5	270	10	0.090
кристалл $mAl_2O_3 \cdot nY_2O_3 \cdot kNd_2O_3$	0.2...0.3	300...320	20	0.050
шихта $mAl_2O_3 \cdot nMgO$	0.3...0.6	270	5	0.200
шихта $mAl_2O_3 \cdot nMgO$:Ni	0.3	270	6	0.200
кристалл $mAl_2O_3 \cdot nMgO$:Ni	0.1	270	18	0.030
шихта $SrTiO_3$	0.1	330	9	0.010
шихта $CdWO_4$	0.6...0.8	265	9	> 0.40
кристалл $CdWO_4$	0.6...0.8	270	15	0.400
кристалл $NaBi(WO_4)_2$	0.4...0.8	300...330	8	> 0.40

* Для соединений на основе Al_2O_3 и $SrTiO_3$ объем исходной 70%-ной орто-фосфорной кислоты составлял 10 мл, для вольфраматов – 5 мл.
**Масса вещества, г, переходящая в раствор при 270 °С и отнесенная к 1 мл исходной 70%-ной орто-фосфорной кислоты

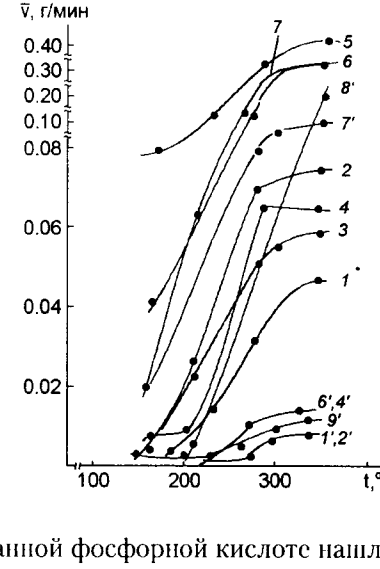


Рис. 2.4. Зависимость скорости растворения различных ФМ в конденсированной фосфорной кислоте от температуры.
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 – шихта; *1', 2', 3', 4', 6', 7', 8'* – монокристалл; *1, 1'* – α-Al_2O_3; *2, 2'* – α-Al_2O_3:Ti; *3* – иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ); *4, 4'* – ИАГ:Nd; *5* – алюмомагниевая шпинель (АМШ); *6, 6'* – АМШ:Ni; *7, 7'* – $CdWO_4$; *8'* – $NaBi(WO_4)_2$; *9* – $SrTiO_3$

Растворение в конденсированной фосфорной кислоте нашло применение при атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном определении примесей, легирующих добавок и элементов основы ФМ различного назначения, в том числе сцинтилляционных (вольфраматы), конструкционных (α-Al_2O_3, $SrTiO_3$), пиросегнетоэлектрических ($SrTiO_3$), оптических (АМШ : Ni) монокристаллов и твердотельных активных элементов оптических квантовых генераторов (ИАГ : Nd, α-Al_2O_3 : Ti) [13...16].

2.3. Изготовление излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа ФМ

2.3.1. Порошковые и прессованные излучатели

Пробоподготовка ФМ к анализу при помощи рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС) рассмотрена в обзорной статье [17]. В простейшем случае анализируемый порошок помещают в кювету, закрытую майларовой пленкой. Главным источником погрешностей при анализе порошков методом сво-

бодной засыпки в кювету является непостоянство размеров частиц вещества. Показано [18, 19], что интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов убывает с увеличением размера частиц порошка. Точность анализа порошковых проб удаётся повысить при помощи такого сравнительно простого приема, как прессование, но и в этом случае интенсивность излучения возрастает по мере уменьшения размера частиц прессуемого материала, а также с ростом давления прессования [18, 20].

Результаты анализа как порошковых, так и прессованных проб могут быть отягощены значительными систематическими и случайными погрешностями, если анализируемые и градуировочные образцы различаются по гранулометрическому, фазовому и химическому составу. Оценки систематических погрешностей, связанных с различиями гранулометрического состава порошковых проб [21], представлены на рис. 2.5.

На рис. 2.6 показаны эмпирические зависимости плотности прессованного излучателя ρ от давления прессования p для α- и

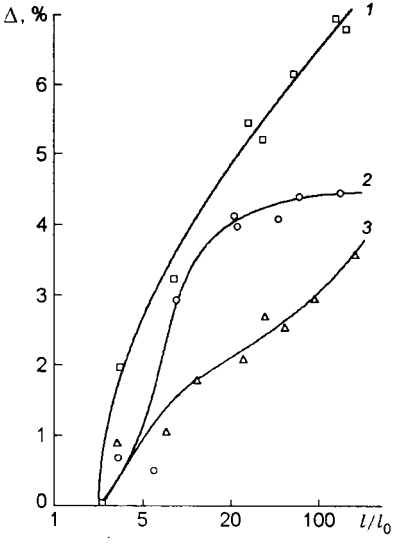


Рис. 2.5. Зависимость относительной систематической погрешности (Δ) от отношения средних значений линейных размеров частиц анализируемых и градуировочных образцов (l/l_0) при определении 0.4 % хрома (*1*), иттрия (*2*) и молибдена (*3*) в порошковых пробах алюмоаммонийных квасцов. Масса излучателя 5.00 г, U = 32 кВ, I = 10 мА

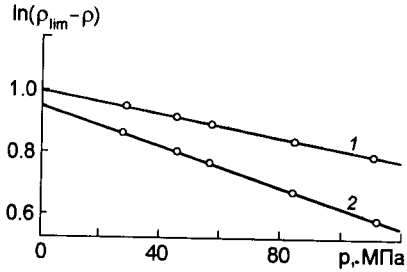


Рис. 2.6. Зависимость $\ln(\rho_{lim} - \rho)$ от p, где ρ_{lim} – плотность монокристалла.
1 – α-Al_2O_3, *2* – γ-Al_2O_3

γ- модификаций оксида алюминия [22]. Систематические погрешности результатов рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в оксиде алюминия, обусловленные различием фазового состава анализируемых и градуировочных образцов, представлены на рис. 2.7. Можно видеть, что наиболее велики эти погрешности в случае анализа порошковых проб. Но и прессование материала переменного фазового состава при постоянном давлении, как видно из этого рисунка, приводит к получению излучателей различной плотности, которые имеют разную интенсивность характеристического излучения при одинаковом содержании определяемого элемента. В общем виде зависимость

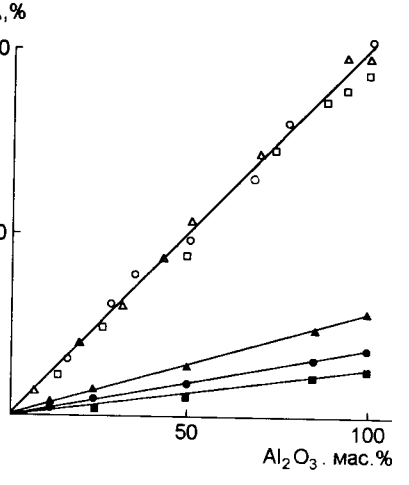


Рис. 2.7. Зависимость относительной систематической погрешности (Δ) от содержания α-Al_2O_3 в анализируемых образцах оксида алюминия при рентгенофлуоресцентом определении 0.4 мас.% Cr (△,▲), Y (○, ●) и Mo (□, ■); △, ○, □ – порошковые пробы; ▲, ●, ■ – образцы, полученные прессованием при постоянном давлении; образцы сравнения были приготовлены на основе γ-Al_2O_3

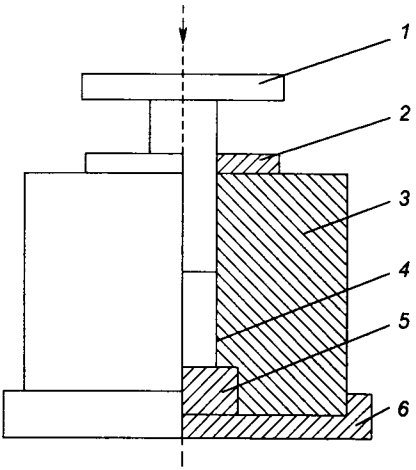


Рис. 2.8. Схема пресс-формы для получения излучателей постоянного объема.
1 – пуансон, *2* – разрезное ограничительное кольцо, *3* – корпус, *4* – прессуемый материал, *5* – подкладка, *6* – подложка

плотности получаемых излучателей от их фазового состава описывается уравнением:

$$\ln(\rho_{\lim} - \rho) = \ln(\rho_{\lim} - \rho_0) - Ap, \qquad (2.1)$$

где p – давления прессования, ρ – плотность прессованного излучателя, $\rho_{\lim}$ – предельная плотность материала в монокристаллическом состоянии (для α-Al_2O_3 она равна 4.0 г/см^3, для γ-Al_2O_3 – 3.4 г/см^3); ρ_0 – насыпная плотность порошка, которая зависит от его гранулометрического состава, A – константа, характеризующая прессуемость материала.

Чтобы исключить указанную погрешность, в Институте монокристаллов было предложено [22] прессовать образцы до получения излучателей постоянного объёма, что при постоянной массе материала приводит к получению образцов заданной плотности (независимо от различий фазового состава исходных порошков). Для этого использовали пресс-форму, схематически представленную на рис. 2.8, в которой движение пуансона ограничивалось практически несжимаемым кольцом, а приложенное давление удовлетворяло неравенству:

$$\ln\left[\frac{\rho_{\lim}-\rho_0}{\rho_{\lim}-\rho}\Big/A\right] < p < (S_1/S_2)\sigma\,, \qquad (2.2)$$

где S_1 и S_2 – рабочие поверхности ограничительного кольца и пуансона; σ – предел упругости ограничительного кольца.

Эффективность предложенного способа пробоподготовки подтверждают данные табл. 2.3.

Зависимость результатов анализа методом РФС от стехиометрии проб и градуировочных образцов иллюстрируют данные табл. 2.4. Аналитические сигналы N(x = 1) и N(x = 2), отношения которых представлены в этой таблице, были измерены [23] для образцов алюмомагниевой шпинели состава $MgO \cdot xAl_2O_3$, где x равен 1 и 2 соответственно. Номинальное содержание определяемых элементов в этих образцах равно $1 \cdot 10^{-1}$ мас.%.

Можно видеть, что при анализе порошковых проб отношения N(x = 1)/N(x = 2) варьируют в довольно широких пределах из-за колебаний насыпной плотности излучателей. Прессование при

Таблица 2.3. Результаты рентгенофлуоресцентного определения хрома в образцах Al_2O_3*

Состав образца		Прессование при постоянном давлении		Прессование до постоянного объёма	
α-Al_2O_3	γ-Al_2O_3	найдено, мас.%	Δ, %	найдено, мас.%	Δ, %
–	100	0.33±0.01	22	0.40±0.01	0
25	75	0.34±0.01	18	0.40±0.01	0
50	50	0.36±0.01	12	0.40±0.01	0
75	25	0.37±0.01	9	0.40±0.01	0
100	–	0.40±0.01	0	0.40±0.01	0

* Градуировочные образцы были приготовлены на основе α-Al_2O_3;
Δ – систематическая погрешность; P = 0.95; n = 4.

Таблица 2.4. Влияние способа пробоподготовки на отношение аналитических сигналов $N(x = 1)/N(x = 2)$ при определении методом РФС некоторых легирующих добавок в алюмомагниевой шпинели*

Определяемый элемент	N(x=1)/N(x=2)		
	Порошковые пробы	Прессование при постоянном давлении	Прессование до постоянного объема излучателя
Sc	1.14±0.04	1.08±0.02	1.041±0.002
Mn	1.28 ±0.20	1.06±0.05	1.039±0.001
Fe	1.09±0.03	1.09±0.01	1.040±0.003
Ni	1.17±0.03	1.07±0.03	1.042±0.004
Zn	1.19±0.05	1.09±0.08	1.038±0.001
Y	1.10±0.03	1.09±0.03	1.040±0.001
Nd	1.29±0.12	1.08±0.03	1.040±0.001

* Число опытов n = 20; доверительная вероятность P = 0.95; давление прессования 270 МПа; масса излучателя 6.00 г

постоянном давлении уменьшает эти колебания, однако разброс результатов измерения сигналов остается недопустимо большим. При прессовании проб до постоянного объема воспроизводимость результатов измерения отношений N(x = 1)/N(x = 2) существенно улучшается, а различия между оценками этих отношений для разных элементов становятся незначимыми. При этом среднее значение отношения N(x = 1)/N(x = 2) = 1.04 ± 0.02 мало отличается от теоретической оценки (1.03), рассчитанной для шпинелей состава 1 : 1 и 1 : 2 при одинаковой плотности излучателей. Прессование до постоянного объема позволяет при анализе шпинелей или подобных им веществ любого известного стехиометрического состава проводить измерения по одному набору градуировочных образцов, а систематическую погрешность в случае необходимости исключать из конечного результата с помощью постоянного множителя.

2.3.2. Плавленые излучатели

Метрологические характеристики методик анализа порошков и прессованных излучателей при помощи РФС приемлемы при определении примесей и легирующих добавок, но не удовлетворяют требованиям прецизионного контроля стехиометрии ФМ. Лучшие результаты даёт сплавление анализируемого вещества с подходящим флюсом. Подобная техника, предложенная F. Claisse более 40 лет назад [24], предусматривала сплавление образца с бурой и получение излучателя в виде твёрдого королька. Описаны варианты техники сплавления, в которых используют флюсы на основе различных соединений бора и некоторых добавок (тетраборат лития [25, 26, 27], метаборат лития [28], смеси метабората лития и пиросульфата калия [29], тетра- и метабората лития [30...33], тетрабората и карбоната лития [34], метабората лития и борной кислоты [35], оксидов бора и висмута [36] и др.). Однако получаемые боратные отливки хрупки, и для снятия остаточных термоупругих напряжений, приводящих к их растрескиванию, необходимо достаточно медленное снижение температуры. К тому же трудно избежать прилипания слитка к стенкам обычно используемых платиновых тиглей.

Этих недостатков удается избежать, используя предложенный в Институте монокристаллов флюс на основе безводного метафосфата лития и формообразователи из стеклоуглерода. Показано [37, 38], что применение указанного флюса для высокоточного анализа оксидных материалов позволяет получать излучатели в виде однородных стекловидных отливок, не требующих длительного отжига. Смесь анализируемого материала с флюсом расплавляют в обычном платиновом тигле ёмк. 50 мл и выдерживают расплав до его полной гомогенизации в течение 20...30 мин, периодически перемешивая его круговыми движениями тигля. Затем переливают полученный расплав в стеклоуглеродный тигель-изложницу, к которому слиток практически не прилипает. При контакте расплава с плоским дном тигля формируется гладкая рабочая поверхность излучателя, что делает излишним её последующую механическую обработку. Заметим, что при высоких температурах стеклоуглерод окисляется

кислородом воздуха, однако тигли-изложницы из этого материала, используемые при сравнительно низких температурах, достаточно долговечны. Варьируя состав вводимых добавок и рабочую температуру, удалось применить этот способ получения излучателей к различным оксидным материалам (табл. 2.5). Специальное иссле-

Таблица 2.5. Условия получения стекловидных излучателей на основе метафосфата лития (масса излучателя 10 г)

Вещество	Состав флюса, мас.%	Вещество : флюс (массовое отношение)	Температура, °С
$YBa_2Cu_3O_x$	$LiPO_3$ (100)	1:2	780
$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_2O_x$	$LiPO_3$ (90) Li_2CO_3 (10)	1:2	850
$LiNbO_3$	$LiPO_3$ (100)	1:3	800
$CdWO_4$	$LiPO_3$ (100)	1:10	850
α-Al_2O_3	$LiPO_3$ (90) Li_2CO_3 (10)	1:10	900
γ-Al_2O_3	$LiPO_3$ (100)	1:20	850
$SrTiO_3$	$LiPO_3$ (90) Li_2CO_3 (10)	1:10	900
La_2O_3	$LiPO_3$ (90) Li_2CO_3 (10)	1:25	950
$La_3Ga_5SiO_{14}$	$LiPO_3$ (80) Li_2CO_3 (20)	1:20	950
Gd_2SiO_5	$LiPO_3$ (90) Li_2CO_3 (10)	1:30	950
SiO_2	$LiPO_3$ (70) Li_2CO_3 (30)	1:30	900
Ta_2O_3	$LiPO_3$ (70) Li_2CO_3 (30)	1:40	900
$SrTiO_3$	$LiPO_3$ (80) Li_2CO_3 (20)	1:10	900
ZrO_2	$LiPO_3$ (80) Li_2CO_3 (20)	1:10	900

дование [39] показало, что стандартные образцы состава в виде фосфатных стекловидных излучателей могут использоваться в течение 1.5 лет и более при условии хранения их над пентоксидом фосфора. Использование изложенного способа пробоподготовки позволило, в частности, разработать [40] методику рентгенофлуоресцентного определения Ca, Sr, Bi, Pb и Cu в сверхпроводящей керамике номинального состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, которая характеризуется незначимыми систематическими и весьма низкими случайными погрешностями: значения относительного стандартного отклонения единичного результата S_r ($5 \cdot 10^{-3}$... $7 \cdot 10^{-3}$) близки к теоретическим оценкам, не включающим погрешности пробоподготовки.

2.3.3. Пробоподготовка при рентгенофлуоресцентном анализе растворов

Переведение в раствор – простейший способ гомогенизации анализируемого вещества. Во многих случаях концентратами определяемых микрокомпонентов являются водные или органические растворы. Однако непосредственный рентгенофлуоресцентный анализ растворов возможен только при определении элементов со сравнительно жестким характеристическим излучением: при таком анализе нельзя создать вакуум в камере спектрометра, а мягкое рентгеновское излучение заметно поглощается воздухом и майларовой пленкой, которой закрывают отверстие кюветы при анализе жидких проб. Возникают также проблемы, связанные с выделением газовых пузырьков из раствора вследствие его нагревания или радиолиза. Наконец, трудно обеспечить заданное расстояние между уровнем анализируемой жидкости и анодом рентгеновской трубки (при размещении рентгеновской трубки под кюветой это связано с различным натяжением майларовой пленки). Больших усилий требует и обеспечение постоянства толщины слоя жидкости в кювете. Между тем, этот слой, как правило, является ненасыщенным и его колебания приводят к большим погрешностям в результатах измерений. В

качестве примеров прямого анализа растворов ФМ можно привести определение Y, Ba и Cu в сверхпроводящем купрате иттрия-бария, растворённом в хлороводородной кислоте [41], а также определение ионного и общего серебра в сверхпроводящем композите $YBa_2Cu_3O_x$: Ag после его растворения соответственно в уксусной и азотной кислотах [42]. Но для массовых анализов методом РФС непосредственное использование растворов нецелесообразно.

Часто прибегают к такому простому приёму, как нанесение раствора на бумажный фильтр с его последующим высушиванием. Этот способ пробоподготовки одновременно обеспечивает некоторое концентрирование определяемых микрокомпонентов, однако «ёмкость» бумажного фильтра невелика и поэтому эффективность обогащения весьма ограничена. Результаты, получаемые с применением этого приёма, отягощены значительными погрешностями, поскольку редко удаётся избежать образования неровностей на поверхности фильтра во время его высушивания и неоднородностей, обусловленных «хроматографическим эффектом» [43].

Л.П. Экспериандова предложила [44...54] несколько эффективных и достаточно простых способов получения из растворов различного состава однородных излучателей с высоким качеством рабочей поверхности. Показано [44, 45, 46], что введение в исследуемые растворы желеобразующих веществ, например, желатина или агар-агара с последующей кратковременной термообработкой позволяет получать квазитвердые излучатели заданных размеров и формы, пригодные для использования в рентгеновских спектрометрах любых типов. Для этого 10 мас.% порошкового желатина или 3 мас.% агар-агара помещают в исследуемый раствор (концентрат определяемых примесей) и оставляют для набухания. Затем смесь нагревают, не доводя ее до кипения. Горячий гомогенный раствор выливают в кювету из фторопласта, которая по форме соответствует кюветодержателю спектрометра, и выдерживают до начала застывания. Затем переворачивают кювету с содержимым на пластину с гладкой поверхностью, по-

крытую фторопластовой пленкой. В результате контакта с гидрофобной поверхностью фторопласта формируется упругий желеобразный излучатель, рабочая поверхность которого соответствует полированной. Описанный способ пробоподготовки в сочетании с РФС (кристалл-дифракционные спектрометры СПАРК-1 и СПЕКТРОСКАН с модернизированными прободержателями [54], а также VRA-30) был использован для анализа ряда ФМ: контроль стехиометрии сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_x$ после растворения ее в азотной кислоте [46], определение примесей Ag, Bi, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn в высокочистых солях для монокристаллов (CsI, CsCl, CsBr, $RbNO_3$, KNO_3, NH_4I, NH_4NO_3) после предварительного концентрирования примесей методом низкотемпературной направленной кристаллизации водно-солевых растворов эвтектического состава [47] (см. гл. 3).

Предложены способы получения квазитвердых излучателей-органогелей непосредственно из органических экстрактов — концентратов определяемых примесей [48]. К экстракту прибавляют небольшие объёмы тёплого водного раствора желатина и водного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ), смесь энергично встряхивают, а затем оставляют до начала загустевания. Поверхность образца формируют так же, как при получении водно-желатинового излучателя.

Изучение механизма образования желатиновых гелей в водных и органических средах [49] при помощи термометрических и вискозиметрических измерений, а также ИК-спектроскопии показало, что в процессе образования геля происходит внутримолекулярная перестройка желатина, приводящая к изменению его реологических характеристик. Обнаружена возможность повышения радиационной и механической стойкости желатиновых гелей благодаря введению в них хингидрона, который «сшивает» макромолекулы желатина в более крупные конгломераты. При этом температура текучести геля увеличивается с 35 до 50 °С, а время, после которого начинается размягчение геля под действием рентгеновского излучения (U = 25 кВ, I = 20 мА), возрастает с

Таблица 2.6. Свойства органогелей на основе различных органических растворителей и ПАВ

Эмульсия	Средний радиус частиц, мкм	S_r
Бутанол – бромид цетилпиридиния	10	0.06
CCl_4 – бромид цетилпиридиния	20	0.09
Изоамиловый спирт– олеат натрия	30	0.03
CCl_4 – неонол	35	0.08
$CHCl_3$ – флотамин	60	0.11
Октан – феноксол	100	0.12
Гексан – сукцинол	150	0.13
CCl_4 – олеат натрия	150	0.16
CCl_4 – твин-80	200	0.33

60 до $\gg$ 400 с. Органогель, образующийся в системе органический растворитель-вода-желатин-ПАВ в результате её кратковременного встряхивания, представляет собой устойчивую эмульсию типа «масло в воде». Как и следовало ожидать, погрешность рентгенофлуоресцентного анализа такого органогеля убывает с уменьшением размера частиц, присутствующих в такой эмульсии (табл. 2.6).

Еще одним способом пробоподготовки органических экстрактов к анализу методом РФС является получение из них полимерных плёнок. Наилучшие результаты были получены [50] благодаря использованию блок-сополимера полисилоксана и поликарбоната («карбосил-70»), который широко применяется в медицине. Введение этого полимера в хлороформный экстракт с последующим высушиванием растворителя в атмосфере хлороформа приводит к получению однородных по составу и толщине плёнок, имеющих гладкую зеркальную поверхность. Такие плёнки сохраняются на открытом воздухе неограниченное время, что позволяет при рентгенофлуоресцентном анализе проводить градуировку по методу внешнего стандарта. Плёнки стабильны в

вакууме, и, следовательно, их можно использовать при определении легких элементов. Толщина плёнок составляет около 0.08 мм, вследствие чего при определении большинства элементов они отвечают критерию «тонкого слоя»; это исключает взаимное влияние элементов при их совместном присутствии в концентрате.

Если объектом анализа является небольшой объем водного раствора (например, концентрат примесей, полученный при низкотемпературной направленной кристаллизации раствора исследуемого вещества), для последующего определения примесей методом РФС удобным оказалось получение карамели – стекловидного излучателя на основе сахарозы [51, 52, 53]. Такая карамель образуется при быстром нагревании смеси сахарозы и воды с массовым отношением 1 : 1 в открытом сосуде; содержание посторонних солей (например, CsI или KNO_3) может достигать 30 мас.%, pH можно варьировать в диапазоне от 2 до 9. Горячий сироп быстро охлаждают, выливая его в формовочное кольцо из фторопласта, лежащее на гладкой гидрофобной поверхности (массивная фторопластовая пластина или стекло, накрытое фторопластовой пленкой). После начала застывания открытую поверхность карамели покрывают тонкой фторопластовой плёнкой и придавливают плоской стеклянной крышкой. Карамелизация сахарозы протекает с последовательным отщеплением молекул воды, однако, как показали данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, для образования карамели из сахарозы необходимо некоторое избыточное количество воды. Получаемые стекловидные излучатели имеют гладкую поверхность, они гомогенны (аналитические сигналы с обеих сторон излучателя практически одинаковы), не выделяют в вакууме летучих соединений и устойчивы к действию рентгеновского излучения (U = 25 кВ, I = 20 мА).

Способы пробоподготовки, включающие получение из органических экстрактов органогелей и полимерных пленок, а из водных концентратов – стекловидных излучателей на основе сахарозы, до сих пор преимущественно использовались для анализа природных и сточных вод. Однако эти приёмы могут найти при-

менение в исследованиях примесного состава ФМ методом РФС в сочетании с предварительным концентрированием определяемых примесей жидкостной экстракцией или низкотемпературной направленной кристаллизацией водно-солевых растворов эвтектического состава (см. гл. 3). В частности, весьма перспективным представляется использование полимерных плёнок в качестве излучателей при высокочувствительном анализе ФМ с применением предварительного концентрирования определяемых микропримесей и такого варианта РФС, как метод полного отражения (TRXRF).

2.3.4. Неразрушающий анализ твёрдых образцов ФМ при помощи РФС

Монокристаллы, функциональную керамику и другие ФМ можно анализировать методом РФС без разрушения образцов, если эти объекты анализа не содержат участков с резкими флуктуациями состава, имеют правильную геометрическую форму, приемлемые размеры и если решена проблема градуировки. Содержания определяемых элементов в монокристаллах на макроуровне обычно плавно меняются вдоль направления роста, а в плоскости, перпендикулярной этому направлению, — от центра к периферии. После раскалывания монокристалла по плоскостям спайности выбранные участки монокристалла можно использовать в качестве градуировочных образцов при неразрушающем рентгенофлуоресцентном анализе подобных монокристаллов. Аттестацию таких градуировочных образцов проводят по результатам линейной интерполяции данных о составе соседних участков монокристалла, которые анализируют после их разрушения методом РФС или каким-либо иным методом анализа. Возможно изготовление синтетических градуировочных образцов, близких по составу исследуемым ФМ. Поскольку число градуировочных образцов, используемых при неразрушающем рентгенофлуоресцентном анализе ФМ, невелико, градуировку чаще всего проводят при помощи одного из вариантов метода фундаментальных параметров, например, при помощи метода теоретических попра-

Таблица 2.7. Характеристики методик неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа ФМ

Материал	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, мас.%	S_r	Градуировочные образцы	Метод градуировки
Полиметилметакрилат:Gd [56]	Gd	$2\cdot10^{-4}...1\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-2}$*	Синтетические	Построение градуировочной кривой
Al_2O_3:Ti [57]	Ti	$5\cdot10^{-3}...4\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$**	Часть монокристалла, аттестованная по результатам анализа соседних частей монокристалла после их разрушения	Метод теоретических поправок
$CdWO_4$ [58]	Cd	26...36	$9\cdot10^{-4}$		
	W	46...56	$7\cdot10^{-4}$		
$PbWO_4$ [58]	Pb	40...50	$7\cdot10^{-4}$		
	W	37...45	$6\cdot10^{-4}$		
$NaBi(WO_4)_2$ [58]	Bi	24...33	$6\cdot10^{-4}$		
	W	46...54	$4\cdot10^{-4}$		

*Для содержания, равного $2\cdot10^{-3}$ мас.%

** Для содержания, равного $1\cdot10^{-2}$ мас.%

вок [55]. В табл. 2.7 представлены характеристики разработанных в Институте монокристаллов методик неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа ФМ.

Градуировочные образцы для определения гадолиния в полиметилметакрилате синтезировали полимеризацией мономера с известными добавками раствора нитрата гадолиния в трибутилфосфате [56]. Из полученных образцов полимера изготавливали диски диаметром 20 и толщиной 10 мм, который использовали в качестве излучателей. Однородность распределения гадолиния в полученных полимерных образцах проверяли при помощи дис-

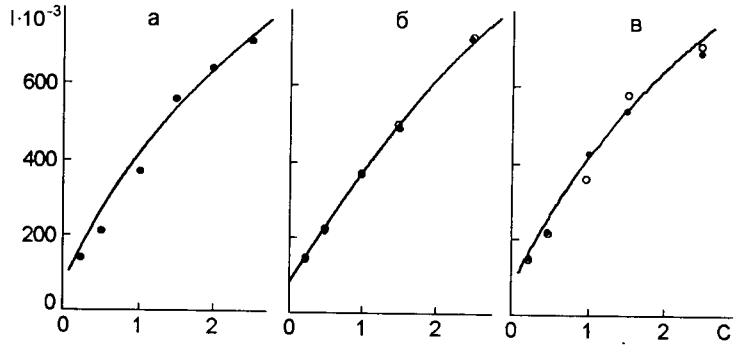


Рис. 2.9. Градуировочные графики для определения гадолиния в полиметилметакрилате методом РФС при использовании излучателей с рабочей поверхностью из-под резца (*а*), шлифованной (*б*) и полированной (*в*). *I* – интенсивность аналитического сигнала (число импульсов); *C* – содержание гадолиния, мас.%; точки, обозначенные темными и светлыми кружками, относятся к разным сериям градуировочных образцов

персионного анализа результатов измерения характеристического излучения гадолиния в разных излучателях, изготовленных из одной и той же заготовки. Проверка влияния шероховатости излучателя на воспроизводимость результатов анализа показала, что предпочтительным является использование шлифованных образцов, поскольку результаты измерения для полированных образцов и образцов из-под резца характеризуются значительным разбросом (рис. 2.9).

При анализе монокристаллов тикора (Al_2O_3 : Ti) [57] излучатели представляли собой шлифованные диски диаметром 20 и толщиной 1.5 мм, вырезанные из средних частей больших (диаметр 80, высота 150 мм) монокристаллов Al_2O_3 : Ti, которые выращивались по методу Киропулоса. При проведении неразрушающего анализа тикора была обнаружена взаимосвязь между ориентацией монокристалла и интенсивностью характеристического излучения титана: аналитический сигнал для кристаллов с ориентацией кристаллографических осей 90° был больше на 3.5 %, чем сигнал для кристаллов с ориентацией 0°, и это различие оказалось значимым при $P = 0.95$. Разная ориентация градуиро-

вочных и исследуемых образцов вносит вклад в общую погрешность анализа. Если ориентация проб произвольна, указанная погрешность носит случайный характер и её максимальные значения составляют 8, 20 и 40 отн.% для содержаний титана $4 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ мас.% соответственно. Для аттестации монокристаллических градуировочных образцов из соседних с ними участков монокристалла тикора изготавливали стекловидные излучатели и анализировали их методом РФС. Для этого 1 г тщательно измельчённого образца смешивали с 8 г флюса (безводный тетраборат лития стехиометрического состава, синтезированный из гидроксида лития и борной кислоты) и сплавляли смесь в платиновом тигле ёмк. 50 мл при 1000 °С в течение 50 мин , периодически перемешивая её круговыми движениями тигля. Полученный расплав выливали в тигель из стеклоуглерода с плоским дном, установленный вне печи на массивной металлической подставке. После самопроизвольного охлаждения тигля до ≈ 300 °С его выдерживали 15 мин на горячей электроплитке и извлекали полученный образец их тигля. Сплавление с тетраборатом лития в данном случае было применено потому, что флюс из метафосфата лития хотя и позволяет получать толстые стекловидные отливки, не требующие отжига для снятия термоупругих напряжений, но только при очень большом (1 : 100) разбавлении тикора флюсом.

При анализе вольфраматов [58] излучателями служили диски диаметром 20 и толщиной 2.0 мм, получаемые в результате раскалывания монокристаллов по плоскостям спайности (010). Участки монокристалла, примыкающие к аттестуемым градуировочным образцам, анализировали методом РФС после измельчения и сплавления с метафосфатом лития (см. раздел 2.3.2). Методика неразрушающего контроля вольфрамата кадмия была использована для изучения перераспределения основных компонентов по длине монокристалла в процессе его выращивания. Значимость представленных на рис. 2.10 зависимостей массовых долей WO_3 и CdO от степени кристаллизации g подтверждается высоким значением коэффициента линейной корреля-

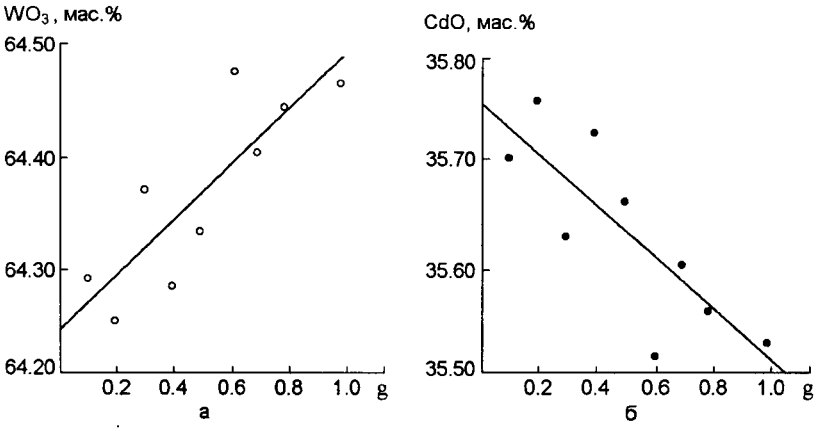


Рис. 2.10. Результаты определения основных компонентов (*а* – WO_3, *б* – CdO) вдоль направления выращивания монокристаллов вольфрамата кадмия.
g – степень кристаллизации; стехиометрический состав (мас.%): WO_3 – 64.36, CdO – 35.64

ции $r_{experimental} = 0.82 > r(P = 0.95, \nu = 8) = 0.63$. Из рисунка можно видеть, что в процессе роста монокристалла из расплава удаляется более летучий оксид кадмия: сначала это избыточный CdO, вводимый в исходную шихту, затем – продукт термической диссоциации вольфрамата кадмия.

Главным требованием, предъявляемым к стадии пробоподготовки ФМ, является исключение загрязнений исследуемого объекта определяемыми микрокомпонентами, а также их значимых потерь. Для большинства аналитических методов эта стадия включает переведение вещества в раствор, что в случае анализа малорастворимых веществ, особенно монокристаллов, требует применения ряда специальных приёмов. Для рентгенофлуоресцентной спектрометрии предложены различные способы получения твёрдых излучателей, обеспечивающие низкий вклад погрешностей, вносимых этой стадией аналитической процедуры в общую погрешность анализа.

Литература

1. Н.П. Сиденко. Измельчение в химической промышленности. Москва: Химия. 1977. 368 с.

2. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, В.А. Экель // Заводск. лабор. 1981. Т.47, №10. С. 18.

3. В.А. Орлова, Ю.А. Карпов // Заводск. лаборатория, 1993. Т.59, №1. С. 287.

4. Методы анализа чистых химических реактивов / М.С. Чупахин, А.Н. Сухановская, В.З. Красильщик и др. Москва: Химия. 1984. 280с.

5. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. Редакторы: Г.М. Кингтон, Л.Д. Джесси. Москва: Мир. 1991. 333с. /Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice. Ed. H.M.(Skip) Kington, L.B.Jassie. Washington DC: American Chemical Society. 1988./

6. А.Б. Бланк. Метрологическое обоснование и разработка экстракционно-фотометрических методов определения микрокомпонентов в веществах высокой чистоты. Канд. дис. Харьков, 1966. 253с.

7. Р. Бок. Методы разложения в аналитической химии. Москва: Химия. 1984. 428с. /R.Bock. A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie. 1972/

8. Б.М. Фидельман, Э.С. Золотовицкая, Н.В. Бондарева // Методы анализа галогенидов щелочных металлов, ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. С.15.

9. В.В. Трачевский, Т.В. Друзенко, В.Г. Потапова, А.Б. Бланк // Укр. хим. журн. 1996. Т.62. №4. С.77.

10. В.В. Трачевский, Т.В. Друзенко, В.Г. Потапова, А.Б. Бланк // Укр. хим. журн. 1996. Т.62. №6. С.84.

11. Э.С. Золотовицкая, Т.В. Друзенко, В.Г. Потапова, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. С. 923.

12. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, Т.В. Друзенко // Высокочистые вещества. 1990. №2. С. 202.

13. В.Г. Потапова, Т.В. Друзенко // Выращивание, исследование и применение монокристаллов. Сб. научн. тр. №15. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1985. С.113.

14. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, Т.В. Друзенко // Заводск. лаборатория. 1987. Т.53, №4. С.33.

15. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, Т.В. Друзенко // Высокочистые вещества. 1990. №2. С.202.

16. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, Т.В. Друзенко, Л.И. Филиппович, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №5. С.77.

17. A.B. Blank, L.P. Eksperiandova // X-Ray Spectrometry. 1998. V.27. P.147.

18. В.В. Загородний // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №8. С.1428.

19. М. Кочмола, К.И. Горохов // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №5. С. 80.

20. А.Н. Смагунова, О.Ф. Розова, И.М. Прекина // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №7. С.711.

21. А.Б. Бланк, Н.И. Шевцов, И.И. Миренская // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №5. С.1272.

22. Н.И. Шевцов, А.Б. Бланк, И.И. Миренская, Я.А. Обуховский // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №10. С.1807.

23. Н.И. Шевцов, И.И. Миренская, А.Б. Бланк, // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, №4. С. 745.

24. R. Jankins, J.L. De Vries. Practical X-Ray Specrometry. 2nd ed. London: The Macmillan Press Ltd.. 1983. P.1555.

25. О.Ф. Розова, И.М. Преклина, Н.Н. Скрибко, А.В. Лоран, Н.В. Попова, А.Н. Смагунова // Заводск. лабор. 1996. Т.62, №6. С.17.

26. A. Yoshioka, T. Sekine, H. Yoshida, K. Nomura // Bunseki Kagaku. 1988. V.37. P.595.

27. R.A. Courture, M.S. Smith, R.F. Dymek // Chem Geol. 1993. V.110. P.315.

28. А.Л. Финкельштейн // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №9. С.1709.

29. V.A. Shestakov, V.V. Golubchikov, I.A. Gerzkin, E.G. Navrina // 11th Conf. Anal. Atom. Specrosc., Abstr. Moscow, 1990. P.415.

30. C. Li // Bull. Geol. Surv. Can. 1993, No 451. P.85.

31. M.N. Jones, B.W. Wilson // Analyst. 1991. V.116. P.449.

32. B.T. Eddy, A.M.E. Balaes // X-Ray Spectrom. 1988. V.17. P.17.

33. P.K. Covil // Bull. Geol. Surv. Can. 1993, No 451. P.16.

34. R.T. Rutherford // X-Ray Spectrom. 1995. V.24. P.109.

35. G. Kaiser, A. Meyer, M. Friss, R. Riedel, M. Harris, E. Jacob, C. Tolg // Fres. J. Anal.Chem. 1995. V.318. P.318.

36. A.E. Belogorokhov, V.V. Borisova, V.A. Kjutvitsky, W. Manasreh // J. Mol. Struct. 1995. V.352. P.455.

37. А.Б. Бланк, Н.И. Шевцов, И.И. Миренская, З.М. Нартова // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №9. С.1724.

38. Н.И. Шевцов, А.Б. Бланк, И.И. Миренская, З.М. Нартова. Способ изготовления излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа. Авт. свид. СССР №15997334, выд. 15.07.1990 (Б.И. 1990, №38), и патент РФ №15997334, выд. 15.03.93, приор. от 4.04.89.

39. З.М. Спольник, П.В. Матейченко, Н.И. Шевцов, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №10. С.1599.

40. Н.И. Шевцов, З.М. Нартова, Л.А. Квичко, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №3. С.591.

41. V.P. Seminozhenko, V.F. Khirny, N.I. Shevtsov, P.V. Mateichenko, A.A. Kozlovsky, T.S. Teplitskaya, Y.P. Shokurov, S.Yu. Sumarokov // Funct. Mater. 1994. V.1, No.1. P.19.

42. А.Б. Бланк, О.В. Гайдук, Т.В. Друзенко, Р.П. Панталер, В.Г. Потапова, С.Ю. Сумароков, Л.И. Филиппович, Н.И. Шевцов // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С.547.

43. А.Н. Смагунова, Е.Н. Базыкина // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №5. С.773.

44. L.P. Eksperiandova, Z.M. Spolnik, A.B. Blank, B.B. Aliseychik // Adv. X-Ray Anal. 1995. V.38. P.735.

45. Л.П. Экспериандова, А.Б. Бланк, З.М. Спольник, Я.Н. Чумак, В.В. Алисейчик. Способ изготовления излучателя для рентгенофлуоресцентного анализа растворов и суспензий. Патент Украины №20805А, выд. 07.10.97, приор. от 26.05.95

46. Л.П. Экспериандова, А.Б. Бланк, З.М. Спольник, Я.Н. Чумак // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №9. С.952.

47. L.P. Eksperiandova, Y.N. Makarovska, A.B. Blank // Anal. Chim. Acta. 1998. V.371. P.105.

48. L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, Y.N. Makarovskaya // X-Ray Spectrom. 1999. V.28. P.24.

49. Л.П. Экспериандова, Я.Н. Макаровская, А.Б. Бланк, В.Д. Паникарская, О.Д. Колотий // Вестн. Харьк. ун-та, 1999. №437. Химия. Вып. 3(26). С.148.

50. Я.Н. Макаровская, Л.П. Экспериандова, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №11. С.1167.

51. Л.П. Экспериандова, А.Б. Бланк, И.И. Потапова, Я.Н. Макаровская. Способ изготовления стекловидного излучателя для рентгенофлуоресцентного анализа. Патент 23417А, Украина, опубл. 31.08.98 (Бюлл. №4, ч.2).

52. L.P. Eksperiandova, A.B.Blank, I.I. Fokina // Fres. J. Anal.Chem. 1998. V.361. P.287.

53. Л.П. Экспериандова, И.И. Фокина, В.Д. Паникарская, А.Б. Бланк // Вестн. Харьк. ун-та. 2001. №532. Химия. Вып. 7(30). С. 91.

54. L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, Y.N. Makarovskaya // X-Ray Spectrom. 2002. V.31. P.259.

55. А.Б. Бланк, С.А. Головко, З.М. Спольник, Н.И. Шевцов // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №2. С.320.

56. А.Б. Бланк, В.Г. Власов, З.М. Нартова, Н.И. Шевцов // Журн. аналит. химии. 1987. Т.42, №2. С.358.

57. Л.П. Экспериандова, С.Ф. Квятковский, К.Ф. Кравцова, Н.И. Шевцов, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №5. С.937.

58. И.И. Миренская, Н.И. Шевцов, А.Б. Бланк, Л.Л. Нагорная, З.М. Спольник, Л.В. Гайдук // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №5. С. 522.

Глава 3
Концентрирование микрокомпонентов

Процесс контроля примесного состава ФМ часто включает предварительное концентрирование определяемых микрокомпонентов, которое, как уже отмечалось в гл. 2, является составной частью пробоподготовки. Обычная последовательность операций при выполнении такого анализа выглядит следующим образом: пробоотбор – пробоподготовка (взятие навески, подготовка к концентрированию и разделению микрокомпонентов, концентрирование, подготовка концентрата к измерению аналитического сигнала) – измерение аналитического сигнала.

Как указывалось в разд. 1.5, типичная зависимость случайной погрешности результата анализа (характеризуемой значением S_r) от определяемого содержания C описывается уравнением (1.35); эта зависимость схематически представлена на рис. 3.1.

При $C < C_{lim}$ результат анализа все чаще становится статистическим нулем. Главной целью концентрирования является смещение диапазона определяемых содержаний в сторону меньших значений C, уменьшение нижней границы этого диапазона до $C'_{lim} < C_{lim}$. Это достигается количественным или частичным (но воспроизводимым) переведением определяемой примеси из относительно большой массы анализируемого вещества в образец малой массы – концентрат. Такое концентрирование называют абсолютным в отличие от относительного концентрирования, це-

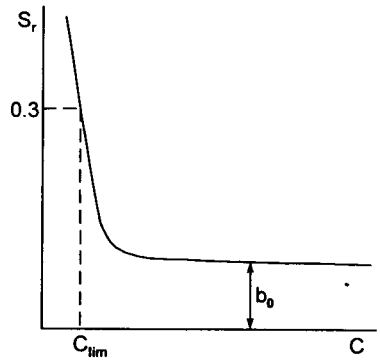


Рис. 3.1. Типичная зависимость относительного стандартного отклонения S_r от определяемого содержания C

лью которого является замена основы или отделение примеси от большей части основного вещества [1, с. 6]. Во многих случаях при анализе ФМ абсолютное и относительное концентрирование осуществляют одновременно.

Эффективность концентрирования с целью снижения C_{lim} выражается уравнением:

$$П_1 = C_{lim}/C'_{lim}. \qquad (3.1)$$

Аналитический сигнал обычно получают от рабочей смеси концентрата с разбавителем (в молекулярной и атомно-абсорбционной спектрометрии, а также атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой разбавителем концентрата чаще всего служит вода, в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением – угольный порошок и т.д.). При фиксированных условиях работы объём смеси концентрата с разбавителем V должен быть не меньше минимально допустимого объема V_{min} (необходимого, например, для заполнения исследуемым раствором кюветы спектрофотометра). Показано [2], что величина $П_1$ связана с основными параметрами концентрирования следующим соотношением:

$$П_1 = R\eta(V_{min}/V), \qquad (3.2)$$

где R – степень извлечения определяемого компонента в концентрат массой m или объёмом V_c (при исходной массе вещества,

взятого для концентрирования, G или исходном объеме анализируемого раствора V_w), η — коэффициент обогащения, равный отношению G/m или V_w/V_c. Таким образом, эффективность концентрирования Π_1 будет тем больше, чем ближе к единице степень извлечения R, чем выше коэффициент обогащения η и чем меньше фактический объем смеси концентрата с разбавителем V отличается от минимально допустимого объема V_{min}.

Как видно из рис. 3.1, погрешность определения содержания, еще не достигшего C_{lim}, но достаточно близкого к нему, довольно велика. Если в результате предварительного концентрирования указанное содержание увеличится таким образом, что окажется на горизонтальной ветви кривой $S_r(C)$, это позволит уменьшить погрешность результата анализа (конечно, при условии, что вклад операции концентрирования в суммарную погрешность достаточно мал). В этом случае эффективность концентрирования

$$\Pi_2 = S_{r,C}/S'_{r,C}\,, \qquad (3.3)$$

где $S_{r,C}$ и $S'_{r,C}$ соответственно относительные стандартные отклонения единичного результата определения содержания C без концентрирования и с предварительным концентрированием.

При аналитическом контроле примесного состава дорогих материалов (например, таких, в которых основными компонентами являются благородные или редкие металлы) существенным является экономия анализируемого вещества. Этого, в частности, можно достичь, используя такой безреактивный метод концентрирования, как управляемая кристаллизация (см. разд. 3.3). Эффективность такого концентрирования выражается соотношением:

$$\Pi_3 = m_d/m\,, \qquad (3.4)$$

где m_d — масса вещества, расходуемая при прямом анализе (без концентрирования); m — масса концентрата.

В некоторых инструментальных методах анализа ФМ аналитический сигнал получают от небольшой массы вещества

(0.01...0.1 г). Это относится к таким методам, как атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия в тонком слое и др. В подобных случаях можно анализировать концентрат, полученный из относительно большой массы исследуемого материала, что позволяет определить среднее содержание микрокомпонента, распределённого в веществе недостаточно равномерно. Улучшение представительности пробы является ещё одной задачей, решаемой при помощи предварительного концентрирования.

3.1. Экстракционное концентрирование

Жидкостная экстракция является весьма распространенным и наиболее изученным методом предварительного концентрирования микрокомпонентов в ФМ [1, с. 16; 3, 4, 5; 6, с. 41; 7, с. 22; 8, с. 42]. Отличительной особенностью этого метода концентрирования является простота экспериментальной техники, в которой главным инструментом является делительная воронка, позволяющая легко и быстро отделять концентрат от второй жидкой фазы.

Для определения одного микрокомпонента используют экстракционно-фотометрические методики, в которых извлечение окрашенных аналитических форм из водной среды в несмешивающийся с водой органический растворитель неразрывно связано с последующим измерением светопоглощения экстрактов (по предложению Ю.А. Золотова такие методы называют «гибридными» [7, с. 165]). Аналитическими формами в таких методах чаще всего являются незаряженные внутрикомплексные соединения определяемых элементов, реже – ионные ассоциаты. В состав последних может входить окрашенный катионный комплекс определяемого элемента, например, комплекс железа (II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином [9], или катион органического красителя [10]. Противоионами в первом случае служат такие крупные анионы, как ClO_4^-, во-втором – анионные комплексы определяемых элементов, например, BiI_4^-.

Предложены экстракционно-фотометрические методики не только для избирательного определения микрокомпонентов, но и для последовательного определения нескольких микрокомпонентов из одной пробы [9, 11, 12], а также для определения суммы близких по природе примесей в виде одной аналитической формы [13, 14].

В работе [12] рассмотрены условия, позволяющие производить экстракционное разделение и последующее определение двух металло-ионов, образующих электронейтральные комплексы с анионами реагента. Показано, что при некоторых упрощающих предположениях максимальная относительная систематическая погрешность φ (в долях единицы), обусловленная процессом разделения металло-ионов M и T, следующим образом связана с константами равновесий в данной двухфазной системе:

$$\varphi^{-2}\rho^{-1} = (\beta_M/\beta_T)\times(\upsilon_T/\upsilon_M)\times(P_M/P_T), \qquad (3.5)$$

где $\rho \leq 1$ — отношение начальных молярных концентраций определяемых металло-ионов в водной фазе; β_M и β_T — константы образования экстрагируемых комплексов MR_p и TR_p; υ_T и υ_M — константы образования комплексов MA_q и TA_q с маскирующим реагентом (или константы образования соответствующих гидроксо-комплексов); P_M и P_T — константы распределения комплексов MR_p и TR_p между водной и органической фазами.

Можно видеть, что экстракционное разделение двух металло-ионов достигается одновременным или раздельным использованием следующих факторов: 1) различие в прочности комплексов MR_p и TR_p; 2) более высокая степень маскирования (гидролиза) второго металло-иона (T) по сравнению с первым (M); 3) более высокая экстрагируемость комплекса MR_p по сравнению с TR_p. Если $\varphi = 0.01$, а $\rho = 1$, для раздельного использования одного из перечисленных факторов необходимо, чтобы соответствующие константы двух разделяемых комплексов различались не менее чем на четыре порядка. Наиболее эффективным представляется

использование селективных реагентов. При последовательном экстракционно-фотометрическом определении нескольких элементов групповые реагенты становятся селективными благодаря предварительному экстрагированию мешающих элементов.

Именно такой подход был использован в работах [9] и [11] для последовательного экстракционно-фотометрического определения в водорастворимых ФМ (галогениды щелочных и щелочноземельных металлов) примесей меди, никеля, железа и марганца. Последовательность экстрагирования этих элементов соответствует правилу Эрвинга-Вильямса, согласно которому именно в таком порядке уменьшается стабильность комплексов, образуемых с данным лигандом двухвалентными катионами элементов середины четвертого периода Периодической системы. Определяемые микрокомпоненты экстрагировали из аммиачно-тартратного раствора. Некоторые характеристики экстрагируемых комплексов представлены в табл. 3.1.

Для экстракционного отделения меди (II) использовалась высокоизбирательная обменная реакция с диэтилдитиокарбаминатом свинца в хлороформе; определению мешают лишь 4-х кратный избыток Bi(III) и 10-кратные количества Tl(III). Никель (II) экстрагировали хлороформом в виде комплекса с α-фурилдиоксимом; после извлечения меди (II) определению никеля могут мешать только ионы Pd(II). Железо (III) восстанавливали до двухвалентного и экстрагировали в виде комплекса с 1-нитрозо-2-нафтолом или ионного ассоциата, образованного из катионного комплекса Fe(II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батофенантролином) и перхлорат-иона. После отделения меди и никеля единственной помехой при определении железа с 1-нитрозо-2-нафтолом может быть 4-х кратный избыток Co(II). Определение железа с батофенантролином в отсутствие меди также является высокоизбирательным. Последним экстрагировали комплекс марганца (II) с 8-меркантохинолином (тиооксином). Перед этой операцией для обеспечения избирательного определения марганца было предусмотрено отделение Pb, Zn, Cd, Bi, Co и некоторых

Таблица 3.1. Характеристики комплексных соединений, используемых при последовательном экстракционно-фотометрическом определении Cu, Ni, Fe и Mn

Определяемый элемент	Реагент	Органический растворитель	pH	Максимальный коэффициент молярного поглощения ε_{max}
Cu	диэтилдитиокарбаминат свинца	$CHCl_3$	7.5...8	$1.3 \cdot 10^4$ (436 нм)
Ni	α-фурилдиоксим	$CHCl_3$	9.5...10	$1.9 \cdot 10^4$ (438 нм)
Fe	1-нитрозо-2-нафтол	Изоамиловый спирт или смесь $CHCl_3$ и трибутилфосфата	7...7.5	$2.2 \cdot 10^4$ (700 нм)
	батофенантролин (противоион – ClO_4^-)	смесь CCl_4 и *н*-бутанола	4.5...5	$2.2 \cdot 10^4$ (533 нм)
Mn	тиооксин	CCl_4	7.5...8	$1.6 \cdot 10^4$ (418 нм)

других сопутствующих ионов в виде дитизонатов, экстрагируемых четыреххлористым углеродом при pH 7.5...8. Оба комплекса Fe(II), использованные в работах [9, 11], относятся к числу координационно ненасыщенных [5, с. 94], поэтому для их экстракции использовались полярные кислородсодержащие растворители. Для экстракции координационно насыщенных комплексов Cu, Ni и Mn использовали малополярный хлороформ и неполярный четы-

рехлористый углерод. Указанные аналитические формы могут быть использованы и для индивидуального экстракционно-фотометрического определения Cu, Ni, Fe и Mn в ФМ (после экстракционного отделения мешающих сопутствующих примесей).

Заслуживают упоминания также предложенные в Институте монокристаллов методики экстракционно-фотометрического определения примесей и легирующих добавок в ФМ в виде комплексов с 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоном (морином). При определении европия (III) в монокристаллическом люминофоре на основе ZnS аналитической формой служил комплекс определяемого элемента с морином состава 1 : 1, образующийся в щелочной среде (pH 9.5) [15]. Для определения европия (III) в иодидах бария, стронция и кальция, применяемых в сцинтилляционной технике [16], использовали комплекс состава 1 : 2, получаемый при pH 4.5. Экстрагентом в обоих случаях служила смесь изоамилового спирта и трибутилфосфата (ТБФ), обладающая высокой координационной активностью. Образование комплекса циркония с морином в кислой среде использовано [17] для экстракционно-фотометрического определения циркония в оксиде иттрия (pH 0.5, экстрагент — изоамиловый спирт). Варьирование pH дало возможность производить последовательное экстракционно-фотометрическое определение циркония и тория с морином в хлориде натрия [18]: комплекс циркония экстрагировали изоамиловым спиртом при pH 0.9, комплекс тория — при pH 1.9.

Реже удается использовать экстракционно-фотометрические методики для индивидуального определения неметаллических примесей в ФМ. Примерами могут служить методики определения примеси иодид-ионов в галогенидах щелочных металлов в виде экстрагируемых толуолом тройных комплексов основной краситель — иод — галогенид-ион основы [19]. Определению предшествует окисление I^- нитрит-ионами; основным красителем служит бриллиантовый зеленый или основной синий К.

Экстракционно-фотометрическое определение группы тяжелых металлов в виде одной аналитической формы [13, 14] позво-

ляет выражать результат анализа в химически значимых величинах (в отличие от методов, результаты которых условно выражаются в пересчете на какой-нибудь металло-ион, не давая представления о фактической сумме интересующих нас примесей). Предложенные методы основаны на количественных обменных реакциях между комплексами определяемых элементов с диэтилдитиокарбаминатом в органической фазе и «вытесняющими» металло-ионами, находящимися в водной фазе. Найденное после такого обмена количество вещества эквивалента вытесняющего металло-иона в виде его карбаминатного комплекса в органической фазе равно суммарному количеству вещества эквивалента определяемых элементов. Используя в качестве вытесняющих ионы меди (II) с последующим измерением светопоглощения диэтилдитиокарбамината меди в хлороформе ($\varepsilon = 1.3 \cdot 10^4$ при 436 нм) [13], удается определять количество вещества эквивалента суммы примесей Bi(III), Cd(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) и Zn(II). Применение в качестве вытесняющих ионов ртути (II) с измерением светопоглощения в УФ её диэтилдитиокарбамината в хлороформе ($\varepsilon = 3 \cdot 10^4$ при 280 нм) [14] позволило включить в сумму определяемых примесей Ag(I), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Fe(II, III), In(III), Mn(II, III), Ni(II), Pb(II), Te(IV), Tl(III), Zn(II), уменьшив более чем вдвое предел определения этой суммы. О полноте протекания обменных реакций свидетельствует близость эмпирических и теоретических значений количества вещества эквивалента для указанных металло-ионов (табл. 3.2).

Если C – начальная концентрация определяемого компонента в водном растворе объёмом V_w и этот компонент количественно извлекается в органическую фазу объёмом V_o и определяется в виде аналитической формы с коэффициентом молярного поглощения ε, то в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность экстракта выражается уравнением:

$$A = \varepsilon l C (V_w / V) . \qquad (3.6)$$

Таблица 3.2. Эмпирические(E_{emp}) и теоретические (E_{teor}) значения количества вещества эквивалента, г/моль, для металло-ионов, сумму которых определяют в виде диэтилдитиокарбамината ртути (II); $P = 0.95$

Ион	Число опытов	E_{emp}	E_{teor}
Ag(I)	6	102±9	107.9
Bi(III)	7	70±4	69.7
Cd(II)	10	56±2	56.2
Cu(II)	8	32±2	31.8
Fe(III)	6	20±1	18.6
In(III)	8	36±3	38.3
Mn(III)	10	28±3	27.5
Ni(II)	7	30±3	29.4
Pb(II)	6	99±8	103.6
Te(IV)	8	32±1	31.9
Tl(III)	7	69±9	68.1
Zn(II)	7	32±2	32.7

Можно видеть, что эффективность экстракционно-фотометрической методики тем выше, чем больше отношение V_w/V при условии, что $V_o \approx V \approx V_{min}$, где V — фактический объём концентрата после его разбавления растворителем, V_{min} — минимальный объём раствора в кювете спектрофотометра (фотоколориметра) с длиной оптического пути l. Чем меньше отношение $V/l \approx V_{min}/l$, которое приближенно равно используемой площади поперечного сечения кюветы, тем ниже предел экстракционно-фотометрического определения. В распространенных моделях приборов для молекулярной абсорбциометрии $V_{min}/l \approx 4...5$ см². Предложены простые приспособления, позволяющие существенно уменьшить это отношение без заметного увеличения инструментальных погрешностей. Подставки под прямоугольные кюветы, прилагаемые к фотоэлектроколориметрам типа ФЭК и

КФК, с одновременным уменьшением сечения световых пучков при помощи диафрагм позволили уменьшить отношение V_{min}/l при работе на указанных приборах в 2...2.5 раза [20]. Изготовленные из фторопласта вкладыши в прямоугольные кюветы с $l = 5$ см (рис. 3.2*а*) обеспечили уменьшение отношения V_{min}/l на тех же приборах в 4..5 раз [21]. Для работы на спектрофотометрах автором книги предложены микрокюветы из фторопласта (рис. 3.2*б*), которые позволили уменьшить отношение V_{min}/l в 5...6 раз. Указанные приспособления в течение многих лет успешно используются в Институте монокристаллов для снижения пределов экстракционно-фотометрических определений.

Экстракционное концентрирование может сочетаться с последующим рентгенофлуоресцентным анализом. Описано [22] экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение РЗЭ в легированных монокристаллах фторида кальция. Из раствора, полученного в результате обработки анализируемого вещества хлорной кислотой, при pH 4.5 экстрагируют комплексы определяемых РЗЭ с морином, используя в качестве экстрагента смесь изоамилового

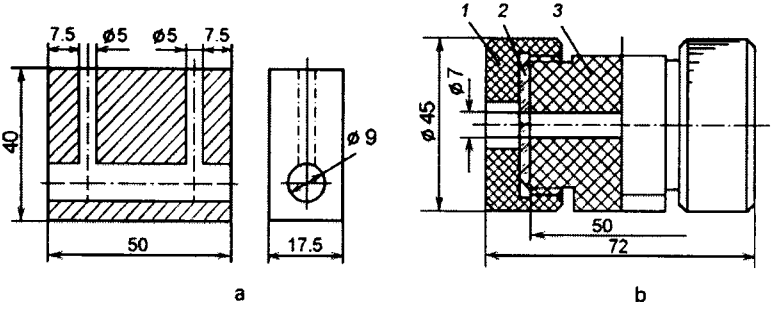


Рис. 3.2. Схематическое изображение вкладыша из фторопласта в прямоугольную кювету фотоэлектроколориметра (*а*) и сборной микрокюветы из фторопласта (*б*) с окнами из оптического стекла или кварца для работы на спектрофотометрах при длине поглощающего слоя 5 см (размеры в мм). *1* – навинчивающаяся крышка; *2* – оптическое стекло; *3* – корпус

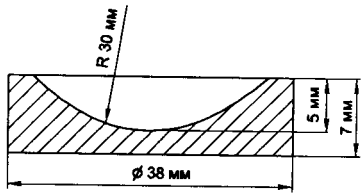
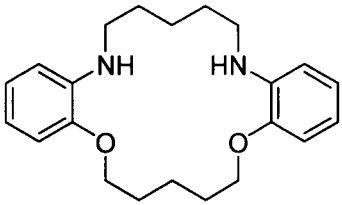


Рис. 3.3. Подложка из фторопласта для упаривания экстракта и последующего анализа остатка методом РФС

спирта и ТБФ. Затем экстракт упаривают на подложке из фторопласта с углублением, имеющим форму шарового сегмента (рис. 3.3), и анализируют методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС). Наряду с абсолютным концентрированием, приводящим к увеличению относительного содержания примеси в пробе, в комбинированных методиках с рентгенофлуоресцентным окончанием не менее важно относительное концентрирование, которое обеспечивает обеднение пробы компонентами основы, поглощающими характеристическое излучение определяемых элементов. Это в полной мере относится к рассматриваемому анализу, поскольку вторичное излучение РЗЭ, определяемых по линиям L-серии, является сравнительно мягким. При разделении водной и органической фаз в экстракты попадает не более 0.2 % кальция, содержащегося в исходной пробе, и это практически не влияет на значение аналитического сигнала. В концентратах преобладают слабо поглощающие легкие элементы (C, O и H), получаемые излучатели с 10 %-ным приближением отвечают критерию «тонких» при определении тяжелых РЗЭ и близки к нему при определении остальных РЗЭ. Соотношение масс исходного вещества и концентрата, характеризующее абсолютное концентрирование, приблизительно равно 25.

Предложено экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение таллия в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl [23]. После растворения исследуемого монокристалла в щелочном растворе дипикриламина Tl(I) связывают в катионный комплекс с азотсодержащим макроциклическим реагентом — азааналогом



дибензо-18-краун-6 и экстрагируют хлороформом из щелочного раствора (pH 11...12) в виде ионного ассоциата с крупным противоионом – дипикриламинатом. Экстракт переносят на фторопластовую подложку, представленную на рис. 3.3, и оставляют до полного испарения растворителя, после чего анализируют методом РФС. Как и в описанной выше методике определения РЗЭ во фториде кальция, концентраты содержат только легкие элементы и излучатели отвечают критерию тонких.

Сочетание экстракционного концентрирования металлоионов в виде карабаминатов с их определением в концентратах при помощи РФС позволяет производить многоэлементное определение микропримесей в водорастворимых ФМ (CsI, CsBr, CsCl, $RbNO_3$ и др.) [24]. После вытеснения определяемых примесей Ag(I), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Fe(II, III), In(III), Mn(II, III), Ni(II), Pb(II), Te(IV), Tl(III), Zn(II) в водную фазу в результате обменных реакций с ионами Hg(II) в водные концентраты вводят желатин и получают квазитвёрдые излучатели, пригодные для последующего рентгенофлуоресцентного анализа (см. разд. 2.3.3). Экстракционно-рентгенофлуоресцентный анализ ФМ может включать получение непосредственно из органических экстрактов излучателей в виде полимерных пленок и органогелей, рассмотренное в том же разделе. Этот прием представляется весьма перспективным, но до последнего времени его в основном использовали при аналитическом контроле объектов окружающей среды.

Широкое применение нашли экстракционно-спектрографические методики анализа ФМ, включающие экстракцию органи-

ческим растворителем определяемых металло-ионов в виде комплексов с групповым реагентом или экстракционное отделение матрицы [1, с. 167]. Последний из указанных приёмов предпочтителен, если элементы основы имеют сложный эмиссионный спектр, затрудняющий спектрографическое определение микрокомпонентов. В этом случае чаще всего используют кислородсодержащие экстрагенты, обладающие большой экстракционной ёмкостью, и контролируют отсутствие потерь определяемых примесей, обусловленных недостаточной избирательностью процесса извлечения основных компонентов или соэкстракцией [5, с. 177].

В Институте монокристаллов были предложены экстракционно-спектрографические методики, предназначенные для контроля примесного состава водорастворимых веществ – галогенидов щелочных (ГЩМ) и щелочноземельных (ГЩЗМ) металлов, дигидрофосфата и дидейтерофосфата калия, фосфорной кислоты. Источником возбуждения эмиссионных спектров служила дуга переменного тока.

В качестве групповых экстракционных реагентов для атомно-эмиссионного спектрографического определения ряда тяжелых металлов в ГЩМ и ГЩЗМ нашли применение диэтилдитиокарбаминат натрия [25, 26] и 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП) [27, 28]. Первый из указанных реагентов используют для экстракционного извлечения в хлороформ из растворов анализируемых солей сначала примесей Bi(III), Cu(II), Co(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Tl(I, III) при pH 7.5...8.5, затем примесей Cr(VI), Mo(VI) и V(V) при pH ≈ 5. Объединенный экстракт упаривают на угольном порошке под ИК лампой, затем обрабатывают небольшим количеством азотной кислоты для разрушения органических соединений и после введения добавки NaCl переносят в кратер графитового электрода для последующего спектрографического анализа. Оригинальный прием экстракционного концентрирования примесей при двух разных значениях pH позволил включить в число определяемых анионобразующие примеси Cr(VI), Mo(VI) и V(V). Благодаря

использованию разных значений pH для экстракции диэтилдитиокарбаминатов Cr(III) и Cr(VI) удалось определять в ФМ общее содержание этого примесного элемента.

В виде комплексов с ФМБП смесью изоамилового спирта и хлороформа извлекают из водного раствора сначала примеси Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) при pH 7.0...7.5, затем примеси Mo(VI), Ti(IV) и V(V) при pH 2...2.5. Указанный перечень экстрагируемых элементов не является исчерпывающим, всего в виде комплексов с ФМБП можно извлекать до 50 примесей [29, с. 18]. Объединенный экстракт упаривают на угольном порошке, минерализуют прокаливанием в муфельной печи (избыток реагента переходит в органическую фазу), концентрат помещают в кратер графитового электрода и подвергают спектральному анализу.

Для экстракционно-спектрографического определения примесей Cd(II), Co(II), Cu(II), In(III), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), V(V), Zn(II) в фосфорной кислоте и дигидрофосфате (дидейтерофосфате) калия [30, 31] в качестве группового реагента используют диэтилдитиокарбаминат натрия. Комплексы получают при pH 7...7.5, затем экстрагируют их хлороформом из ацетатного раствора с pH 5.3...5.4. После упаривания на угольном порошке концентраты переносят в кратер угольного электрода и анализируют.

Экстракционно-спектрографический анализ иногда используют для индивидуального определения примесей, родственных основному компоненту. Так, для определения примеси молибдена в оксиде вольфрама предложено [32] извлекать Mo(VI) хлороформным раствором диэтилдитиокарбаминовой кислоты из водного раствора, содержащего лимонную и серную кислоты, и после упаривания концентрата на угольном порошке подвергать его спектрографическому анализу. Небольшие количества вольфрама, переходящие в экстракт вместе с молибденом, не мешают определению.

Примером сочетания экстракционного концентрирования и эмиссионной фотометрии пламени может служить методика оп-

ределения примеси кальция в калиевых и натриевых солях [33]. Кальций экстрагируют из водного раствора с pH 10.4...11 *н*-бутиловым спиртом в виде комплекса с 8-оксихинолином, экстракт промывают водой для удаления попавших в органическую фазу основных компонентов, и вводят бутанольный аэрозоль в пламя. Примеси магния, железа, марганца, алюминия и др., оксихинолинаты которых экстрагируются одновременно с оксихинолинатом кальция, практически не влияют на результаты анализа при тех содержаниях этих примесей, которые могут присутствовать в анализируемых веществах.

3.2. Дистилляционное концентрирование

Этот метод обогащения нашел применение при определении в ФМ примесей неметаллического характера (азот, сера, органический углерод, карбонат- и галогенид-ионы), способных образовывать летучие аналитические формы. Как известно, указанные примеси выделяют при помощи различных вариантов реакционной газовой экстракции [34] и определяют с использованием масс-спектрометрии, газовой хроматографии, молекулярной абсорбциометрии, кулонометрии и др. методов.

Одной из таких примесей является вода, которая присутствует практически во всех солях и оксидах, применяемых при выращивании монокристаллов и получении функциональной керамики. Гидролиз матрицы в процессе получения монокристаллов из расплава и твердофазного синтеза керамики приводит к образованию ионов O^{2-} и OH^-, влияющих на сцинтилляционные, оптические, сверхпроводящие и другие свойства ФМ. Реакции обмена между кислородом конструкционного материала и содержащимися в расплаве кислородными примесями являются главной причиной прилипания слитка к контейнеру при управляемой кристаллизации вещества и связанного с этим дополнительного загрязнения расплава. Титриметрическое определение воды по Фишеру, а также использование метода газовой хроматографии включают переведение определяемого компонента в органический

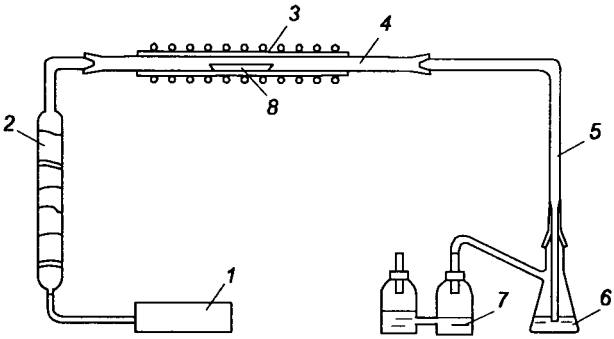


Рис. 3.4. Схема установки для пиролиза галогенидов щелочных металлов. *1* — микрокомпрессор; *2* — стеклянная поглотительная колонка, заполненная гранулированным активным углем; *3* — печь сопротивления; *4* — кварцевая трубка; *5* — кварцевый барбатёр; *6* — стеклянный приёмник с метанолом или другим органическим растворителем; *7* — стеклянная промывная склянка; *8* — алундовая лодочка с пробой

растворитель. Абсолютное и относительное концентрирование в данном случае обеспечивает пиролиз исследуемого материала. Показано [35], что проведение этого процесса в печи сопротивления с использованием в качестве газа-носителя очищенного воздуха позволяет количественно извлекать воду из таких ФМ, как KCl, фториды Mg, Ca и Ba, оксиды Mg, Al, Y, Nd, карбонат и титанат Sr, алюминат Nd, алюмо-магниевая шпинель, иттрий-алюминиевый гранат (высокочистые вещества в виде порошков, а также измельченные моно- и поликристаллы с различными легирующими добавками). Дистилляционно-титриметрический метод оказался также пригодным для определения адсорбированной и связанной воды в ВТСП материалах [36]. Пиролиз KCl проводили при 660 °C, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — при 800 °C, $Bi_2CaSr_2CuO_x$ — при 360 °C, $Tl_2BaCaCu_3O_x$ — при 580 °C, остальных веществ — при 1050 °C. Установка для пиролиза показана на рис. 3.4 (конструкция использованной в этой установке стеклянной промывной склянки описана в статье [37]). Кривые отгонки, представленные на рис. 3.5, показывают, что в течение 40–60 мин отгоняет-

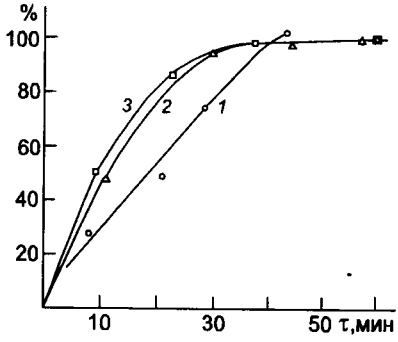


Рис. 3.5. Зависимость выхода воды от продолжительности пиролиза CaF_2 (*1*), Y_2O_3 (*2*), Al_2O_3 (*3*)

ся практически вся вода. Выполненные в работе [35] приближенные термодинамические расчеты (рис. 3.6) показали, что равновесия термической диссоциации гидроксидов, присутствующих в большинстве исследованных веществ, при 1000 °С существенным образом смещены в сторону образования свободной воды. В условиях постоянного отвода водяных паров из сферы реакции можно ожидать практически полного высвобождения воды из гидроксидов, содержащихся во всех рассматриваемых материалах, включая KCl.

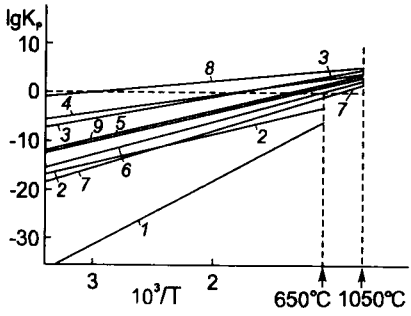


Рис. 3.6. Расчетные зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ для равновесной термической диссоциации гидроксидов металлов (K_p – константа рановесия, выраженная через парциальные давления газообразных компонентов; T – абсолютная температура, К).

1. $2KOH \Leftrightarrow K_2O+H_20$;
2. $2KOH +1/2O_2 \Leftrightarrow K_2O_2+H_2O$;
3. $Mg(OH)_2 \Leftrightarrow MgO+H_2O$;
4. $Mg(OH)_2+1/2O_2 \Leftrightarrow MgO_2+H_2O$;
5. $Ca(OH)_2 \Leftrightarrow CaO+H_2O$;
6. $Sr(OH)_2 \Leftrightarrow SrO+H_2O$;
7. $Ba(OH)_2 \Leftrightarrow BaO+H_2O$;
8. $2/3Al(OH)_3 \Leftrightarrow 1/3Al_2O_3+H_2O$;
9. $Y(OH)_3 \Leftrightarrow 1/3Y_2O_3+H_2O$

Органический и карбонатный углерод в неорганических ФМ можно определять дистилляционно-кулонометрическим методом. Этот метод был применен, в частности, для определения указанных примесей в ВТСП материалах – сложных оксидах состава Y–Ba–Cu–O и Bi–Sr–Ca–Cu–O [38]. Присутствие примеси карбонатов в этих веществах связано с тем, что их получают методом твердофазного синтеза из оксидов иттрия, меди и висмута, а также карбонатов бария, стронция и кальция. Примесь органического углерода содержится в большинстве неорганических ФМ. Обе примеси отрицательно влияют на сверхпроводящие свойства ВТСП материалов. Для определения карбонат-ионов пробу обрабатывают при нагревании концентрированной H_3PO_4 (система Y–Ba–Cu–O) или смесью концентрированных H_3PO_4 и H_2SO_4 (система Bi–Sr–Ca–Cu–O), выделившийся CO_2 потоком газа-носителя – аргона или кислорода, очищенных от примеси определяемого компонента, – переносят в кулонометрическую ячейку газоанализатора (АН-7560) со щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивается автоматическим кулонометрическим титрованием электрогенерируемым титрантом. Для определения органического углерода тем же методом определяют CO_2, образовавшийся в результате прокаливания исследуемого вещества в токе кислорода (установка УС-7077). Поскольку часть карбонатов, содержащихся в ВТСП материалах, разлагается при их прокаливании, в результаты определения органического углерода вносят поправки, учитывая определяемое заранее общее содержание карбонатов и дополнительно определяемое содержание карбонатов, оставшихся в образцах после их прокаливания в токе кислорода.

Дистилляционно-кулонометрический метод был применен также для определения углерода в шихте для монокристаллов ниобата лития, вольфрамата кадмия, германата висмута и простых оксидах, используемых для их твердофазного синтеза [39], сырье и монокристаллах сапфира, получаемых методом горизонтальной направленной кристаллизации в углеграфитовых печах в атмосфере CO [40]. В указанных материалах часть углерода вхо-

Рис. 3.7. Зависимость степени выгорания углерода от температуры прокаливания оксидных материалов (в присутствии флюсов).
1 – GeO_2, *2* – Nb_2O_5, *3* – SiO_2, *4* – WO_3, *5* – $Bi_4Ge_3O_{12}$, *6* – $LiNbO_3$, *7* – $CdWO_4$

дит в состав карбидов. Полнота извлечения карбидного углерода при температуре 1100–1200 °С обеспечивается введением флюсов – $LiBO_2$, $Na_2B_4O_7$, B_2O_3 (рис. 3.7). Для количественного извлечения общего углерода из карбида кремния при 1200 °С в качестве флюса использовали V_2O_5 [41]. В отсутствие этого флюса при 1100 °С из образцов β-SiC удается выделять несвязанный (свободный) углерод, не затрагивая углерода основы.

Присутствие серы в кристаллическом сапфире связано с тем, что используемый в качестве сырья оксид алюминия получают из технического глинозема. Изучение условий дистилляционного концентрирования серы в виде SO_2 (установка УС-7077) показало [40], что прокаливание образцов следует производить при 1100 °С в присутствии 10-ти кратного избытка флюса – WO_3, а наилучшим газом-носителем в данном случае является аргон. Кулонометрическое окончание (газоанализатор АС-7932) в данном случае оказалось недостаточно чувствительным, поэтому образующийся SO_2 улавливали водным раствором изопропанола, а затем определяли высокочувствительным кинетическим методом (см. гл. 7).

Для определения примеси галогенид-ионов (хлоридов и фторидов) в сырье и монокристаллах на основе тугоплавких оксидов (иттрий-алюминиевый гранат, алюмомагниевая шпинель, корунд и сапфир) использовали еще один вариант реакционной газовой экстракции – пирогидролиз [42]. В этом методе в результате

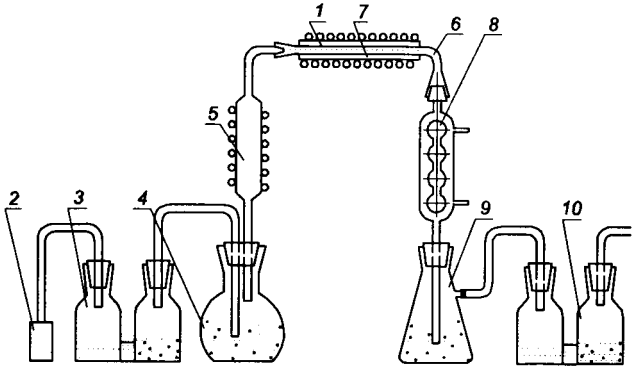


Рис. 3.8. Схема установки для пирогидролиза тугоплавких оксидов. *1* — печь сопротивления; *2* — микрокомпрессор; *3* — стеклянная промывная склянка с раствором КОН; *4* — парообразователь; *5* — пароперегреватель; *6* — кварцевая трубка; *7* — лодочка с пробой; *8* — водяной холодильник; *9* — приёмник с поглощающим раствором; *10* — стеклянная промывная склянка с бидистиллатом

взаимодействия анализируемой порошковой пробы с водяным паром образуется газообразный галогеноводород, поглощаемый затем водой или раствором щелочи. Обычно пирогидролиз проводят при высокой температуре (~ 1200 °С), создаваемой с помощью индукционной печи, а анализируемое вещество смешивают с металлической стружкой и оксидами кремния или ванадия, играющими роль катализаторов. В Институте монокристаллов было показано, что количественные результаты в отсутствие катализаторов даёт применение печи сопротивления на алундовой трубе и газа-носителя — очищенного воздуха. Чтобы исключить попадание в пробу водяных брызг, увлечённых газом-носителем, над парообразователем разместили пароперегреватель в виде низкотемпературной печи сопротивления на основе кварцевой трубы (рис. 3.8). Было показано, что в такой установке концентрирование галогенид-ионов из тугоплавких оксидов является количественным при рабочей температуре ~ 1100 °С и температуре в пароперегревателе 250–300 °С.

3.3 Кристаллизационное концентрирование

Наряду с традиционными методами концентрирования микрокомпонентов в Институте монокристаллов получил развитие новый метод концентрирования, основанный на перераспределении примеси при направленной кристаллизации анализируемого вещества [43]. Этот метод, названный кристаллизационным концентрированием [44], дополняет известные методы аналитического обогащения, так как позволяет эффективно концентрировать примеси разной природы, в том числе катионы щелочных металлов, химические аналоги основы, анионные и органические примеси. Будучи безреактивным, метод характеризуется низким уровнем общего фона; он легко поддается автоматизации, а в случае необходимости позволяет экономить дорогостоящий анализируемый материал благодаря возвращению его в производство после отбора концентрата. Важнейшим условием применения кристаллизационного концентрирования является консервативность процесса, т.е. практическое отсутствие потерь определяемой примеси за счет её улетучивания или сорбции на стенках контейнера и потерь основного вещества вследствие его испарения из расплава. Должны отсутствовать также загрязнения расплава определяемой примесью из материала контейнера и атмосферы [43, с. 95].

Поведение микрокомпонента при направленной кристаллизации вещества определяется значением эффективного коэффициента распределения

$$k = C_S / C_L , \qquad (3.7)$$

где C_S – концентрация микрокомпонента в кристалле на границе с расплавом, C_L – его средняя концентрация в расплаве.

Если диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала, а система консервативна, значение k можно оценить из экспериментальной кривой распределения примеси вдоль слитка и условия материального баланса [45]:

$$k = \frac{C_S(1-g)}{C_0 - \int_0^g C_S dg}, \tag{3.8}$$

где C_0 — концентрация микрокомпонента в расплаве перед началом кристаллизации; g — доля закристаллизовавшегося расплава.

Пфанновская система допущений, наряду с практическим отсутствием диффузии в твердой фазе, предполагает, что жидкость однородна в любой момент времени, а коэффициент распределения k постоянен [46, с. 25]. В этом случае распределение микрокомпонента вдоль слитка описывается известным уравнением Галливера-Пфанна:

$$C_S = kC_0(1-g)^{k-1}. \tag{3.9}$$

Строго говоря, пфанновские допущения реализуются лишь в равновесной области кристаллизации (при $k = k_0$), а уравнение (3.9) не может выполняться для всего слитка, поскольку в соответствии с этим уравнением при $k < 1$ (наиболее распространенный случай) и $g \to 1$ $\lim C_S = \infty$, что физически невозможно.

В реальных условиях эффективный коэффициент распределения не остается постоянным в процессе кристаллизации, особенно заметно меняясь при $g \to 1$. Причины этого подробно рассмотрены в литературе, в частности, в книге [43, с. 25]. К числу этих причин следует отнести: концентрационную зависимость равновесного (а значит, и эффективного) коэффициента распределения; переход от равновесного режима кристаллизации к неравновесному, обусловленный увеличением фактической скорости кристаллизации из-за изменения тепловых условий на заключительной стадии процесса или же явлением концентрационного переохлаждения; достижение эвтектической концентрации микрокомпонента в расплаве. Поэтому в общем случае

$$C_L = C_S/k \neq C_0(1-g)^{k-1}. \tag{3.10}$$

Исходя из последнего выражения, эффективные коэффициенты распределения не могут использоваться для нахождения искомой начальной концентрации примеси C_0 по результату анализа концентрата $C_k = C_L$. В этой связи мы ввели [47] эмпирический параметр k_L, который, являясь функцией g, для любой реальной системы обеспечивает выполнение равенства

$$C_L = C_0 (1-g)^{k_L - 1}. \qquad (3.11)$$

Величины k_L, названные характеристическими коэффициентами распределения, однозначно связывают C_0 и $C_L = C_k$ и, следовательно, могут использоваться в качестве градуировочных параметров при расчете результатов анализа с предварительным кристаллизационным концентрированием. Очевидно, это требует предварительного определения k_L для рабочего диапазона значений g и C_0. Обычно для этого используют данные о сегрегации примеси при направленной кристаллизации искусственных смесей матрицы и примеси с известными значениями C_0 или материала с независимо установленными значениями C_0. В первом случае нужно располагать образцами анализируемого вещества, в которых относительные содержания определяемой примеси пренебрежимо малы. Во втором – необходимо иметь достаточно чувствительный альтернативный метод анализа. Для расчета результатов анализа иногда применяют значения k_L, которые соответствуют C_0, существенно превосходящим определяемые содержания. Но в общем случае k_L, как и k, зависит от C_0. Поэтому в каждом конкретном случае правомерность такого приёма необходимо доказывать. Оценки k_L, не связанные с отмеченными ограничениями, можно получать с помощью приёма, названного двухступенчатым кристаллизационным концентрированием [48]. Сущность этого приёма состоит в том, что образец вещества с неизвестным начальным содержанием примеси подвергают двум последовательным операциям направленной кристаллизации, отделяя после каждой операции концентрат, соответству-

ющий одному и тому же значению g. Нетрудно показать, что значение k_L может рассчитать по результатам анализа двух концентратов (C_{k1} и C_{k2}) из уравнения:

$$k_L = \lg\left[1-(C_{k2}/C_{k1})g\right]/\lg(1-g). \qquad (3.12)$$

Показано [48], что при обычно используемых значениях k_L и g относительное стандартное отклонение получаемой оценки k_L в 1.5...2 раза превышает относительное стандартное отклонение определяемого содержания примеси в концентрате C_k, что вполне приемлемо, т. к. в этом случае вклад операции концентрирования в общую случайную погрешность анализа, как правило, незначим. Показано также, что предлагаемый приём можно использовать и тогда, когда при последовательном отделении двух концентратов $g_1 \neq g_2$, если только $k_L(g_1) \approx k_L(g_2)$.

В работе [49] показано, что коэффициенты распределения k и k_L связывают следующие уравнения:

$$k = k_L - (1-g)\ln(1-g)\frac{dk_L}{dg}, \qquad (3.13)$$

$$k_L = 1 + \frac{1}{\ln(1-g)}\int_0^g \frac{1-k}{1-g}dg. \qquad (3.14)$$

Обработка полученных экспериментальных данных показала [49], что, используя уравнение (3.14), можно с погрешностью 5...10 отн.%, рассчитать зависимость $k_L(g)$ по имеющейся зависимости $k(g)$; при расчете $k(g)$ по значениям $k_L(g)$ с использованием уравнения (3.13) погрешности составили 8...20 отн.%. Вместе с тем, с помощью значений $k(g)$ по уравнению (3.8) удалось с высокой точностью восстановить зависимость $C_S(g)$, а с помощью значений $k_L(g)$ по уравнению (3.11) — зависимость $C_L(g)$: в первом случае погрешность не превысила 5 отн.%, во втором — 1 отн.%.

Обычно k, $k_L < 1$, и тогда уравнение (3.11) можно представить в следующем виде:

$$C_k = C_0 (G/m)^{1-k_L}, \qquad (3.15)$$

где C_0 и $C_k = C_L$ – относительные содержания определяемого компонента в анализируемом веществе и в концентрате, G – масса взятого для анализа вещества (масса слитка), m – масса концентрата. Очевидно, в этом случае степень извлечения компонента в концентрат $R = (C_k \cdot m)/(C_0 \cdot G)$, а коэффициент обогащения $\eta = G/m$. С учётом этих соотношений выражение (3.2) для оценки эффективности концентрирования с целью снижения предела определения получит вид:

$$П_1 = q(G/m)^{1-k_L}, \qquad (3.16)$$

где $q \le 1$ – массовая доля той части концентрата, которую используют для анализа, или той части содержащейся в концентрате примеси, от которой получают аналитический сигнал.

Уравнение (3.15), решённое относительно C_0, удобно применять для расчёта искомого содержания примеси в материале, анализируемом с применением кристаллизационного концентрирования.

На рис. 3.9 схематически показаны варианты кристаллизационного концентрирования, в которых реализованы разные температурные режимы и способы выравнивания концентрации примесей в жидкой фазе.

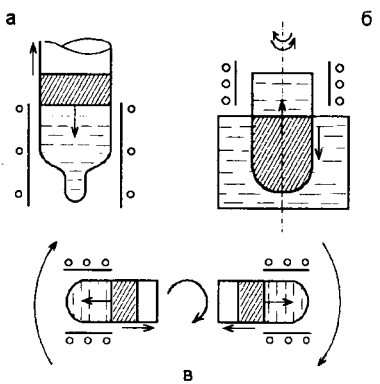


Рис. 3.9. Варианты кристаллизационного концентрирования *а* – вертикальная направленная кристаллизация (ВНК); *б* – низкотемпературная направленная кристаллизация водно-солевых эвтектик (НК ВСЭ) и кристаллогидратов (НК КГ); *в* – центробежная направленная кристаллизация (ЦНК)

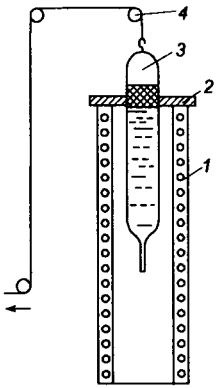


Рис. 3.10. Схема установки для концентрирования примесей при помощи ВНК. *1* — трубчатая печь сопротивления; *2* — тепловой экран; *3* — контейнер с кристаллизуемым веществом; *4* — система блоков

Показано [43, с. 81], что вертикальная направленная кристаллизация вещества сверху вниз в трубчатых контейнерах переменного сечения (ВНК), изготовленных из кварцевого стекла или платины, позволяет концентрировать примеси в термически устойчивых веществах с температурами плавления от 500 до 1000 К. На рис. 3.10 представлена схема установки для ВНК, на рис. 3.11

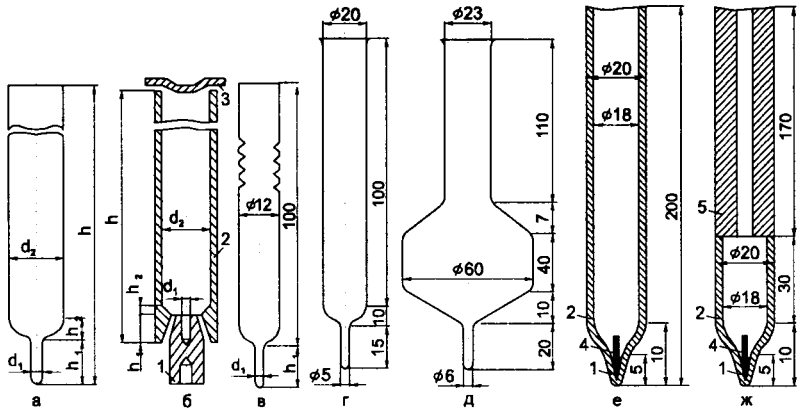


Рис. 3.11. Трубчатый контейнер для концентрирования примесей при помощи ВНК (*а*, *б*), ЦНК (*в*), НК ВСЭ (*г*, *д*) и НК КГ (*е*, *ж*). Контейнер (*б*) изготовлен из платины, остальные — из стекла пирекс или кварцевого. *1* — концентратор; *2* — корпус; *3* — крышка; *4* — платиновая проволока; *5* — толстостенная трубка. Ориентировочные размеры — в мм ($d_1 = 3.5$; $d_2 = 25$; $h_1 = h_2 = 20$; $h = 250$)

показаны применяемые в этом случае трубчатые контейнеры. При такой кристаллизации в расплаве возникает естественная термогравитационная конвекция и для создания достаточно больших градиентов температуры в расплаве у фронта кристаллизации нет необходимости применять специальные теплосъёмники, а хладагентом может служить воздух лабораторного помещения.

Использование ВНК позволило в 5...100 раз снизить C_{lim} ряда примесей, определяемых в ФМ методами эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени, а также фототурбидиметрии (посторонние щелочные металлы [50] и хлориды [51] в иодиде натрия, литий и рубидий – в бромиде калия [43, с. 88], щелочноземельные металлы – в нитрате калия [52], 15 примесных металло-ионов – Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V – в иодиде таллия [53]).

Концентрированию примесей при помощи ВНК солевого или металлического расплава присущи некоторые ограничения принципиального характера. Одно из них обусловлено относительно высокими коэффициентами распределения изоморфных примесей (рис. 3.12) [51, 54]. Еще одно ограничение связано с тем, что эффективные (характеристические) коэффициенты распределения микрокомпонентов довольно быстро возрастают с увеличением скорости кристаллизации (f). Это вынуждает работать в области малых значений f, т.е. делают процесс концентрирования достаточно медленным. В области малых относительных содержаний примесей, сравнимых с концентрацией структурных де-

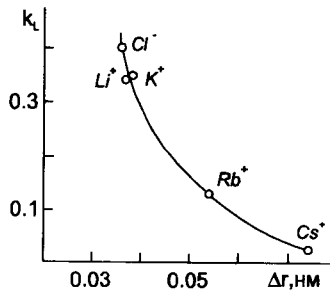


Рис. 3.12. Зависимость значений k_L для примесей – химических аналогов основы в NaI от абсолютных значений разности ионных радиусов по Полингу примеси и замещаемого ею иона основы

фектов на поверхности растущего кристалла, равновесный коэффициент распределения скачкообразно возрастает, а эффективность концентрирования падает, что объясняется улавливанием примесей дефектами кристаллической решётки. Наконец, когда концентрация примеси в расплаве перед фронтом кристаллизации достигает эвтектической, равновесный коэффициент распределения возрастает до единицы и дальнейшее оттеснение примеси фронтом кристаллизации прекращается. Указанные ограничения полностью или частично удается устранить при использовании такого предложенного нами нового варианта кристаллизационного концентрирования, как направленная кристаллизация в поле центробежных сил, названная центробежной направленной кристаллизацией (ЦНК) [43, с. 148]. Схема установки для осуществления ЦНК [55] представлена на рис. 3.13. По взаимному расположению теплового поля кристаллизационной установки и внешнего гравитационного поля ЦНК не отличается от ВНК; в обоих случаях ускорение поля тяготения совпадает по направлению со скоростью перемещения границы раздела фаз, но численное значение этого ускорения при ЦНК в сотни раз больше, чем при ВНК. Благодаря прилипанию слитка к стенкам контейнера и спе-

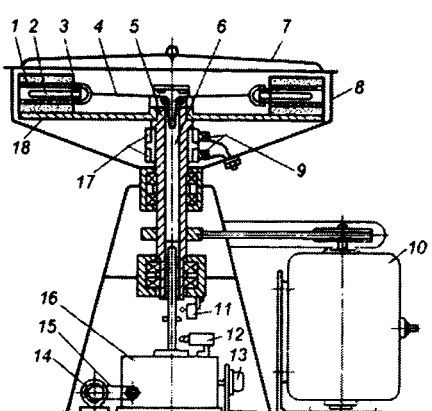


Рис. 3.13. Схема установки для ЦНК.
1 — трубчатый электронагреватель; *2* — контейнер с пробой; 3 — стакан; *4* — трос; *5* — вал; *6* — тяга; *7* — крышка; *8* — кожух; *9* — щётки; *10* — привод вращения контейнеров; *11, 12* — конечные выключатели; *13* — электродвигатель; *14* — привод горизонтального перемещения контейнеров; *15* — ременная передача; *16* — коробка скоростей (редуктор); *17* — кольца; *18* — платформа

циальной форме последнего (рис. 3.11*в*) кристаллическая фаза не отбрасывается на периферию центрифуги, а образовавшийся фронт кристаллизации с заданной скоростью движется от оси вращения к периферии по мере перемещения в том же направлении (вдоль оси контейнера) изотермы, соответствующей температуре плавления исследуемого вещества. Интенсификация перемешивания расплава при наложении на кристаллизуемую систему поля центробежных сил приводит к уменьшению толщины пограничного диффузионного слоя, в пределах которого выравнивание концентрации примеси в жидкой фазе происходит только за счет диффузии. Следствием этого является расширение равновесной области кристаллизации (когда $k = k_0$), а также уменьшение производной dk/df, где f – скорость кристаллизации. Показано, что толщина диффузионного слоя при ЦНК должна быть в $a_ц/g_0$ раз меньше, чем при ВНК, где $a_ц$ – центробежное ускорение, g_0 – нормальное ускорение силы земного тяготения; приблизительно во столько же раз при ЦНК должна увеличиваться протяженность равновесной области кристаллизации. Но влияние центробежного поля не сводится к этому, наиболее очевидному результату. Согласно [56, с. 93] при ЦНК может меняться само условие равновесия, причем для $k_0 < 1$ $k_{0(ЦНК)} < k_0$. Наиболее заметное изменение k_0 при наложении поля центробежных сил должно происходить, если примесь в расплаве преимущественно локализована на субмикроскопических агрегатах-кластерах или же сорбируется на малорастворимых твердых частицах.

Влияние поля центробежных сил на перенос примеси в пределах диффузионного слоя приводит к изменению его концентрационного профиля, и, по-видимому, может быть описано уравнением, предложенным для описания воздействия постоянного электрического поля на эффективные коэффициенты распределения примеси в ионном расплаве [46, с. 324]:

$$k = \frac{1+(f'/f)}{1+\left\{(1/k_0)\left[1+(f'/f)\right]-1\right\}\exp\left\{-(f\delta/D_L)\left[1+(f'/f)\right]\right\}}, \quad (3.17)$$

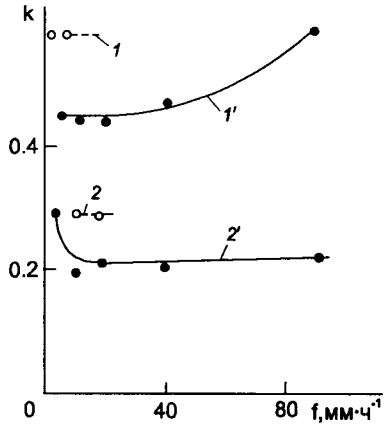


Рис. 3.14. Зависимость k от f для примесей Rb^+ (1, 1'; $C_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ мас.%) и K^+ (2, 2'; $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$мас. %) в CsI при $g = 0$. *1, 2* — ВНК, *1'*, 2' — ЦНК; $a_ц = 650g_0$ ($a_ц$ — центробежное ускорение, g_0 — нормальное ускорение силы земного тяготения)

где f' — скорость перемещения примеси в диффузионном слое толщиной δ под действием внешнего поля, направленная от границы раздела в глубь расплава, D_L — коэффициент диффузии примеси в расплаве.

Анализ этого уравнения показывает, что поле центробежных сил уменьшает k. При этом возможны ситуации, когда $k_{ЦНК} = k_0$ и даже $k_{ЦНК} < k_0$. Действительно, экспериментальные данные (рис. 3.14, 3.15) показывают, что эффективные (характеристические) коэффициенты распределения при ЦНК существенно ниже, чем при ВНК. Видно также, что в широком диапазоне f значения k исследованных примесей при ЦНК могут оставаться почти по-

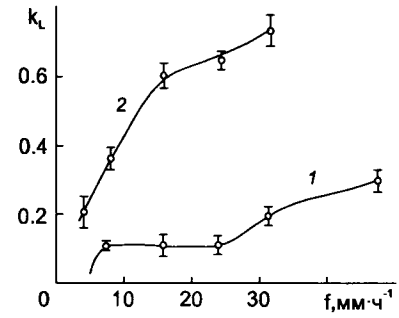


Рис. 3.15. Зависимость k_L от f при $g = 0.95...0.99$ для примеси хлоридов ($C_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ мас. %) в алюмоаммонийных квасцах.
1 — ЦНК, *2* — ВНК, $a_ц = 650g_0$

Таблица 3.3. Сравнение возможностей кристаллизационно-атомно-эмиссионного анализа $NaNO_3$ с применением ВНК и ЦНК ($a_ц = 340\ g_0$) при коэффициенте обогащения $\eta = 100$

Примесь	ВНК при f =16 мм·ч$^{-1}$			ЦНК при f =48 мм·ч$^{-1}$		
	k_L (P = 0.95)	$П_1$	C'_{lim}, мас.%	k_L (P = 0.95)	$П_1$	C'_{lim}, мас.%
Mg	0.5±0.1	10	$2\cdot10^{-5}$	0.27±0.01	29	$7\cdot10^{-6}$
Cu	0.5±0.1	10	$1\cdot10^{-5}$	0.14±0.03	52	$2\cdot10^{-6}$
Pb	0.14±0.06	52	$6\cdot10^{-6}$	0.17±0.01	46	$7\cdot10^{-6}$
Mn	0.23±0.04	35	$3\cdot10^{-6}$	0.19±0.05	42	$2\cdot10^{-6}$
Co	0.30±0.05	25	$1\cdot10^{-5}$	0.14±0.04	52	$6\cdot10^{-6}$
Ni	0.19±0.05	42	$7\cdot10^{-6}$	0.22±0.02	36	$8\cdot10^{-6}$

стоянными и быть ниже равновесных коэффициентов распределения в отсутствие внешнего поля. Возможности существенного ускорения процесса концентрирования при ЦНК иллюстрируют данные табл. 3.3.

При ЦНК наблюдается расширение диапазона начальных содержаний примеси, в пределах которого не происходит увеличения равновесных коэффициентов распределения (рис. 3.16). Этот

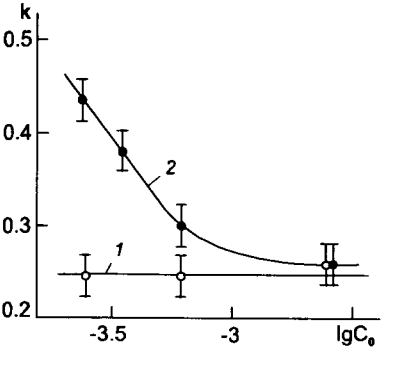


Рис. 3.16. Зависимость k от $\lg C_0$ для примеси K^+ в CsI при $f = 20$ мм·ч$^{-1}$, $g = 0$ (C_0 в мас.%).
1 – ЦНК ($a_ц = 650\ g_0$), *2* – ВНК

факт удаётся объяснить на основе кластерной модели расплава. По-видимому, под действием центробежных сил повышается структурное совершенство растущего кристалла, поскольку в расплаве происходит сегрегация кластеров по размерам и кристалл растет из структурно более однородной среды путём присоединения к его поверхности преимущественно частиц одинакового (минимального) размера.

Эффективность ЦНК удастся дополнительно и весьма существенно повысить введением твердого коллектора определяемых примесей, плотность которого превышает плотность расплава. Так, эффективный коэффициент распределения меди (II) при оптимальной массе коллектора – оксида железа (III) составил 0.003 ± 0.002, а без коллектора – 0.12 ± 0.01 ($P = 0.95$).

Концентрирование при помощи ЦНК позволило на 1.5...2 порядка снизить C_{lim} примесей, контролируемых в высокочистом сырье для монокристаллов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым источником возбуждения (АЭС), атомно-эмиссионной (АЭФП) и атомно-абсорбционной (ААФП) фотометрии пламени и фототурбидиметрии (ФТМ): хлоридов в алюмоаммонийных квасцах [57], катионов посторонних щелочных, а также щелочноземельных металлов в иодиде цезия [58], ряда двухвалентных катионов в нитрате натрия [59]. Характеристики разработанных методик представлены в табл. 3.4.

При кристаллизации расплавов не всегда удается обеспечить консервативность процесса – важнейшее условие применения этого метода для аналитического концентрирования микрокомпонентов. Поэтому представляют интерес низкотемпературные варианты кристаллизационного концентрирования, при использовании которых практически отсутствуют сопутствующие процессы, приводящие к нарушению материального баланса компонентов. Мы показали, что в аналитической химии ФМ такими методами может быть низкотемпературная направленная кристаллизация водно-солевых растворов эвтектического состава (ННК ВСЭ) [43, с. 103] и кристаллогидратов неорганических солей (ННК КГ) [43, с. 112].

Таблица 3.4. Аналитические возможности ЦНК

Вещество	Примеси	C'_{lim}, мас.%	$П_1$	Метод определения*
Алюмо-аммонийные квасцы	Cl^-	$2 \cdot 10^{-5}$	60	ФТМ
CsI	Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba	$6 \cdot 10^{-8}...2 \cdot 10^{-5}$	28...100	ЭФП, ААФП
$NaNO_3$	Mg, Cu, Pb, Mn, Co, Ni	$2 \cdot 10^{-8}...8 \cdot 10^{-6}$	29...59	АЭС

* ФТМ – фототурбидиметрия; ЭФП – эмиссионная фотометрия пламени; ААФТ – атомно-абсорбционная фотометрия пламени; АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения

Схема установки для низкотемпературного кристаллизационного концентрирования, хорошо зарекомендовавшая себя при использовании в течение многих лет, представлена на рис. 3.17, трубчатые контейнеры для проб – на рис.3.11*г,д,е,ж*). При проведении низкотемпературной направленной кристаллизацией стеклянный или кварцевый контейнер с кристаллизуемым раствором с заданной скоростью опускают из зоны кольцевого нагревателя сопротивления в холодильную камеру-термостат, заполненную жидким антифризом. Тепло из холодильной камеры отводится испарителем холодильного агрегата компрессионного типа, датчиком температуры служит контактный термометр. Раствор над растущим слитком перемешивается благодаря реверсивному вращению контейнера вокруг собственной вертикальной оси.

В ВСЭ соль не образует непрерывной фазы, а присутствует в виде отдельных кристаллитов в непрерывной фазе льда. О прерывистости структуры ВСЭ свидетельствуют, в частности, полу-

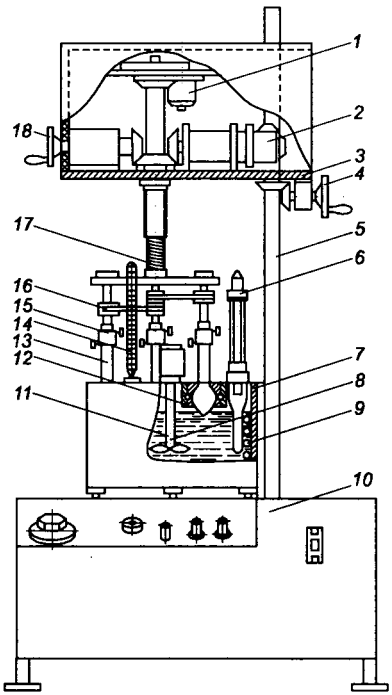


Рис. 3.17. Схема установки для низкотемпературной направленной кристаллизации.
1 — привод вращения; *2* — привод вертикального перемещения; *3* — платформа; *4* — привод ручного перемещения платформы; *5* — стойка; *6* — контактный термометр; *7* — холодильная камера; *8* — антифриз; *9* — испаритель; *10* — пульт управления; *11* — мешалка; *12* — кольцевой электронагреватель; *13* — контейнер с пробой; *14* — контрольный термометр; *15* — патрон; *16* — шкив; *17* — шпиндель; *18* — привод ручного перемещения шпинделя

ченные нами данные [60] об их разделении в процессе направленной кристаллизации на описанной выше установке при малых скоростях f (рис. 3.18).

В табл. 3.5 и 3.6 приведены измеренные нами [43, с. 105] эффективные и характеристические коэффициенты примесей в

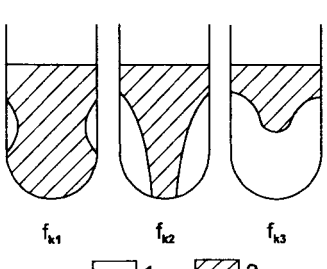


Рис. 3.18. Разделение ВСЭ при разных скоростях кристаллизации ($f_{к3} < f_{к2} < f_{к1}$) 1 — лёд; 2 — смесь кристаллов льда и соли (для эвтектик $KCl-H_2O$, $KBr-H_2O$, $CsBr-H_2O$, $CsI-H_2O$ $f_{к1} = 0.8$ мм·ч$^{-1}$; для эвтектики $NaIO_3-H_2O$ $f_{к1}$, $f_{к2}$ и $f_{к3}$ равны, соответственно, 40, 20 и 7 мм·ч$^{-1}$)

различных ВСЭ. Здесь же указана структура образующихся эвтектических композиций в соответствии с классификацией

Таблица 3.5. Коэффициенты распределения некоторых примесей при НК ВСЭ (C_0 $2 \cdot 10^{-4}$...$1 \cdot 10^{-3}$ мас.%*, $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$, $P = 0.9$)

Соль	Примесь	k ($g = 0.6$)	k_L ($g = 0.95$)	Структура ВСЭ
1	2	3	4	5
CsI	Li^+		0.04±0.01	I
	Na^+		0.10±0.03	
	K^+		0.10±0.01	
	Rb^+		0.03±0.01	
	F^-		0.07±0.01	
	Cl^-		0.06±0.02	
	Cu (I,II)		0.09±0.02	
	Fe (III)		0.06±0.01	
	Th (IV)		0.08±0.03	
	U (VI)		0.10±0.01	
	ионы тяжёлых металлов		0.04±0.01	
	CO_3^{2-}		0.07±0.02	
	SO_4^{2-}		0.10±0.03	
	CrO_4^{2-}		0.07±0.01	
	арсеназо I		0.09±0.01	
	графит		0.04±0.01	
	глицерин		0.04±0.02	
	янтарная кислота		0.03±0.01	
$RbNO_3$	Cu(II)	0.04±0.01		I
	арсеназо I	0.08±0.01		

Продолжение табл. 3.5.

1	2	3	4	5
KBr	Li^+	0.21±0.02		II
	Rb^+		0.76±0.01** 0.43±0.01***	
	Cs^+	0.24±0.04		
	Cu(II)	0.22±0.02		
	SO_4^{2-}	0.35±0.07		
	арсеназо I	0.22±0.01		
KCl	ClO_3^-	0.37±0.03		II
	SO_4^{2-}	0.30±0.05		
	арсеназо I	0.30±0.04		
$KHCO_3$	Cu(II)	0.59±0.02		II
	арсеназо I	0.45±0.01		
KH_2PO_4	Cu(II)	0.63±0.04		IV
	арсеназо I	0.48±0.01		

* Здесь и далее для ВСЭ C_0 – начальное содержание примеси по отношению к безводной соли; ** f = 7.5 мм·ч$^{-1}$; *** f = 1.8 мм·ч$^{-1}$

А.А. Бочвара [61]: I – мелкокристаллическая, II – мелкокристаллическая с включениями дендритов, III – крупнокристаллическая с включениями дендритов, IV – грубый конгломерат.

Данные этих таблиц свидетельствуют о близости коэффициентов распределения разных примесей в данной ВСЭ и, вместе с тем, показывают, что значения $k(k_L)$ в разных матрицах сильно различаются, возрастая при переходе от мелкокристаллических эвтектик к структуре грубого конгломерата. Выполненные нами опыты показали, что поверхностно-активные вещества практически не влияют на коэффициенты распределения примесей в ВСЭ. Своеобразное влияние на сегрегацию микрокомпонентов оказывает вхождение их в состав комплексов. При массовой кристал-

Таблица 3.6. Коэффициенты распределения примеси арсеназо I при НК ВСЭ ($C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$, $P = 0.9$)

Соль	$k(g = 0.6)$	k_L ($g = 0.95$)	Структура ВСЭ
1	2	3	4
CsCl		0.06±0.02	I
CsI		0.09±0.01	I
NH_4NO_3	0.06±0.01		I
CsBr		0.08±0.02	I
$RbNO_3$	0.08±0.01		I
$CsNO_3$	0.08±0.02		I
$KClO_4$		0.09±0.03	I
KIO_3		0.10±0.02	I
$NaIO_3$	0.10±0.03		I
NH_4I	0.10±0.04		I
KNO_3	0.11±0.02		I
Na_2SO_4	0.20±0.02		I
KBr	0.22±0.01		II
KCl	0.30±0.04		II
KI	0.31±0.11		I
NH_4HCO_3	0.32±0.03		I
RbCl	0.32±0.03		II
$NaHCO_3$	0.34±0.06		II
Na_2CO_3	0.35±0.02		II
NaBr	0.36±0.02		II
K_2SO_4	0.37±0.02		II
$LiClO_4$	0.38±0.03		III
NaCl	0.41±0.07		III
$MgSO_4$	0.48±0.04		II

Продолжение табл. 3.6

1	2	3	4
$LiNO_3$	0.51±0.11		III
$Sr(NO_3)_2$	0.57±0.03		II
$KHCO_3$	0.59±0.02		II
KH_2PO_4	0.63±0.04		IV
$NaNO_3$	0.73±0.03		III
NH_4Cl	0.75±0.12		IV
Li_2SO_4	0.86±0.08		III
NaH_2PO_4	0.88±0.05		IV

лизации солей из водных растворов введение маскирующих реагентов иногда используют для повышения степени очистки кристаллизуемого вещества. При НК ВСЭ связывание металло-ионов в комплексы с различными лигандами приводит к противоположному результату, т.е. облегчает их вхождение в твердую фазу, причем коэффициенты распределения примесей возрастают по мере увеличения молярной массы образующихся комплексных соединений (табл. 3.7). Если образование гидроксокомплексов и гидроксидов этих металлов, а также аммиакатов меди (II) практически не влияет на значения $k(k_L)$, то в присутствии других исследованных лигандов они возрастают в ряду NH_2OH < EDTA < цитрат < сахароза < DDTC. Отметим, что значения k для меди(II) в присутствии соизмеримой концентрации сахарозы и её 1000-кратного избытка различаются не очень сильно и в то же время заметно превосходят значения коэффициентов распределения меди(II) в отсутствие сахарозы. Учитывая высокую прочность образующегося комплекса и его состав (1 : 1), этот результат можно интерпретировать как доказательство того, что на распределение меди(II) в данном случае влияет образование комплекса меди(II) с сахарозой, а не избыток сахарозы как постороннего макрокомпонента, который может приводить к возникновению концентрационного переохлаждения на границе раздела фаз.

Таблица 3.7. Коэффициенты распределения примесей Cu(II) и Fe(III) при НК ВСЭ в присутствии маскирующих добавок ($C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$, $P = 0.95$)

Соль	Примесь	Добавка* и её концентрация, моль·л$^{-1}$	pH	k (g = 0.6)	k_L (g = 0.95)
KBr	Cu(II)	–	0.5...11.6	0.21±0.02	
		NH_3 ($1 \cdot 10^{-1}$)	10	0.21±0.01	
		NH_2OH ($1 \cdot 10^{-2}$)	5...11.5	0.28±0.02	
		EDTA ($1 \cdot 10^{-1}$)	3...9	0.33±0.02	
		Цитрат ($1 \cdot 10^{-1}$)	3...12.6	0.37±0.04	
		Сахароза ($6 \cdot 10^{-5}$)	11...12.5	0.34±0.01	
		Сахароза ($1.5 \cdot 10^{-2}$)	9...12.5	0.43±0.01	
		DDTC ($1 \cdot 10^{-2}$)	9...11.5	0.73±0.05	
CsI	Fe(III)	–	2...12		0.06±0.01
		Сахароза ($1.5 \cdot 10^{-2}$)	12...13		0.15±0.02
		DDTC ($1 \cdot 10^{-2}$)	7...10		0.18±0.02

* EDTA – этилендиаминтетраацетат; DDTC – диэтилдитиокарбаминат

Данные рис. 3.19 показывают, что для всех исследованных эвтектик последовательность изменения k при переходе от одной соли к другой для разных f остается почти одной и той же, а значения k быстро уменьшаются по мере снижения f, стремясь в пределе к нулю. Последнее означает, что для всех изученных систем $k_0 = 0$.

Причиной захвата примесей фронтом кристаллизации при НК ВСЭ может быть либо образование твердого раствора замещения с солью, входящей в состав эвтектики (твердые растворы со льдом, по-видимому, не образуются [62]), либо сорбция примесей поверхностью кристаллитов эвтектики, либо захват маточного раствора, локализующегося между кристаллитами.

Первая модель не согласуется с равенством нулю равновесных коэффициентов распределения, близостью эффективных коэффициентов распределения разных примесей в данной ВСЭ,

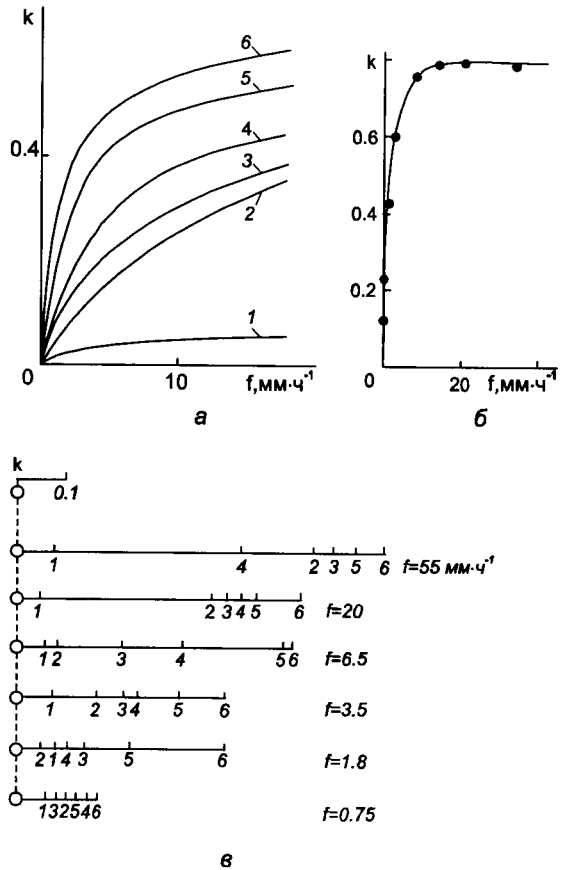


Рис. 3.19. Зависимость эффективных коэффициентов распределения примесей при НК ВСЭ от скорости кристаллизации (*а*, *б*) и от природы соли-макрокомпонента (*в*) при g = 0.9.

а, *в* — примесь арсеназо I ($C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%) в ВСЭ на основе CsI (*1*), $RbNO_3$ (*2*), KBr (*3*), Na_2CO_3 (*4*), $KHCO_3$ (*5*), KH_2PO_4 (*6*);

б — примесь Rb^+ ($C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%) в ВСЭ на основе KBr

увеличением этих коэффициентов при вхождении металло-иона в состав комплекса. Единственным и к тому же лишь частичным исключением является поведение примеси Rb^+ при НК эвтектики $KBr-H_2O$. Аномально высокие значения k_L для этой примеси (табл. 3.5) дают основание предполагать, что при конечных скоростях кристаллизации эта высокоизоморфная примесь частично замещает ионы K^+ в кристаллитах KBr; однако зависимость $k(k_L)$ от f для этой примеси качественно не отличается от аналогичных зависимостей для других примесей в ВСЭ, а $\lim k$ при $f \to 0$ и в этом случае равен нулю (рис. 3.19*б*).

Выбор между двумя другими моделями, указанными выше, можно сделать из рассмотрения зависимости k от структуры эвтектики. В мелкокристаллических эвтектиках зазоры между кристаллитами – наименьшие, а суммарная проверхность – наибольшая, в случае грубого конгломерата – наоборот. Как видно из данных, представленных в табл. 3.5 и 3.6, наименьшие k наблюдаются в случае однородных мелкокристаллических эвтектик, наибольшие – в случае эвтектик, имеющих структуру грубого конгломерата. Это дает основание предположить, что примеси преимущественно локализуются в объемах маточного раствора, заключённого между кристаллитами, а не на их поверхности. Это предположение подтверждается опытами с введением поверхностно активных веществ. Если бы примеси сорбировались поверхностью кристаллитов, введение ПАВ должно было бы уменьшить коэффициенты распределения, тогда как в действительности они практически не изменились.

По возрастанию коэффициентов распределения примесей ионы соли – матрицы можно расположить в определенном порядке. Ниже приведены примеры таких последовательностей:

в нитратах: $NH_4^+ < Cs^+, Rb^+ < K^+ < Li^+ < Sr^{2+} < Na^+$;

в хлоридах: $Cs^+ < K^+ < Rb^+ < Na^+ < NH_4^+$;

в сульфатах: $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Li^+$;

в солях калия: $ClO_4^- < IO_3^- < Br^- < Cl^- < I^- < SO_4^{2-} < HCO_3^- < H_2PO_4^-$.

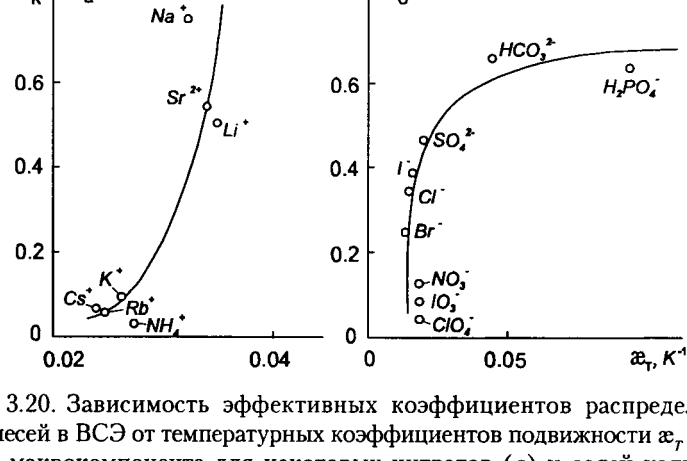


Рис. 3.20. Зависимость эффективных коэффициентов распределения примесей в ВСЭ от температурных коэффициентов подвижности $æ_T$ ионов соли-макрокомпонента для некоторых нитратов (*а*) и солей калия (*б*) при $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$

Приведенные ряды соответствуют (рис. 3.20, 3.21, 3.22) последовательности изменения таких характеристик гидратации ионов, как температурный коэффициент подвижности [63, с. 92],

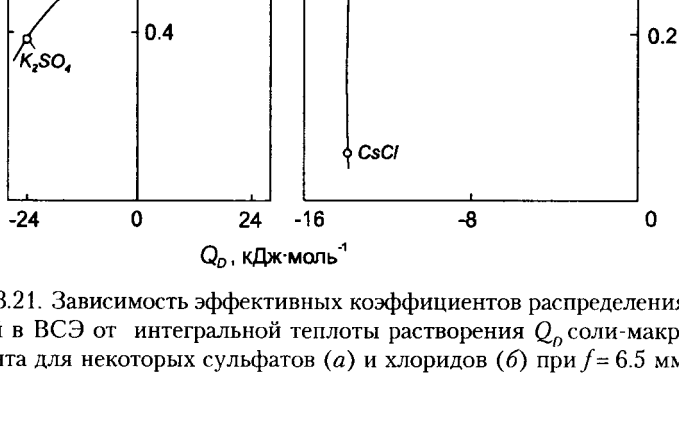


Рис. 3.21. Зависимость эффективных коэффициентов распределения примесей в ВСЭ от интегральной теплоты растворения Q_D соли-макрокомпонента для некоторых сульфатов (*а*) и хлоридов (*б*) при $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$

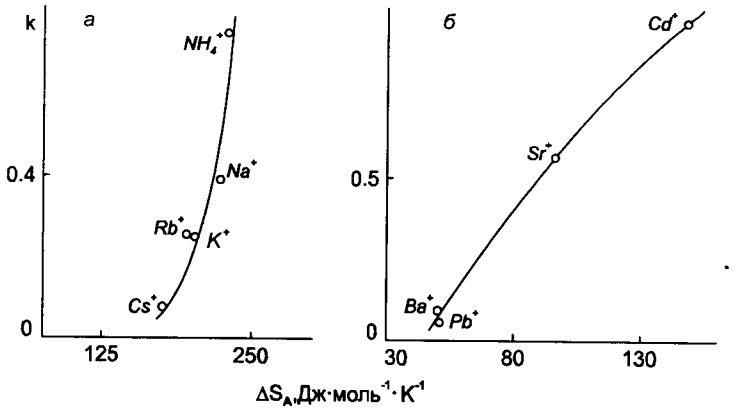


Рис. 3.22. Зависимость эффективных коэффициентов распределения примесей в ВСЭ от энтропии гидратации ΔS_A ионов соли-макрокомпонента для некоторых хлоридов (*а*) и нитратов (*б*) при $f = 6.5$ мм·ч$^{-1}$

энтропия гидратации [64, с. 133], теплота растворения (солей с общим противоионом) [63, с. 117]. Различия в порядке расположения ионов в приведенных рядах, по-видимому, объясняются влиянием на их гидратацию природы противоионов.

Взаимосвязь гидратации ионов основы, структуры эвтектики и распределения микрокомпонентов может иметь следующее объяснение. При образовании слитка первым начинает кристаллизовать лёд, что объясняется трудностью зарождения твердой фазы соли ввиду гидратации её ионов. Вблизи фронта кристаллизации образуется обогащённый солью слой раствора, в котором температура близка к эвтектической, поэтому здесь появляются первичные кристаллы соли микроскопических размеров. При конечной скорости кристаллизации вероятность их появления (а значит, и число этих кристаллов) тем выше, чем меньше положительная гидратация [63] ионов соли и, следовательно, работа дегидратации. Последняя определяет пересыщение, необходимое для появления первичных кристаллов. Эти кристаллы увеличиваются в размере, многократно оседают на поверхность льда, сталкиваются друг с другом и слипаются в кристаллиты. В опреде-

лёпный момент времени каждый из кристаллитов врастает в лёд, образуя своеобразный диффузионный слой, а затем заращивается новыми порциями льда и соли. Маточный раствор, заключённый между кристаллитами, оказывается в переохлаждённом состоянии и замерзает, а находящиеся в нём примеси захватываются твёрдой фазой. Чем больше размеры кристаллитов, определяемые природой макрокомпонента и, в конечном счёте, гидратацией ионов соли, тем больше такой захват и тем выше эффективные коэффициенты распределения примесей, независимо от их природы.

Описанная модель объясняет стремление к нулю эффективных коэффициентов распределения при $f \to 0$, зависимость этих коэффициентов от присутствия маскирующих добавок и разделение ВСЭ при малых скоростях кристаллизации в условиях реверсивного вращения контейнера.

Толщина диффузионного слоя в таких системах соизмерима с размерами микрокристаллов соли. Для описания зависимостей k от f за пределами нестационарного участка в начале роста полубесконечного слитка используют известное уравнение Бартона-Прима-Слихтера [46, с. 29]:

$$k = \frac{1}{1+\left[(1/k_0)-1\right]e^{-f\delta/D_L}}, \qquad (3.18)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, D_L — коэффициент диффузии примеси.

Но с помощью этого уравнения нельзя рассчитать k для заданной скорости f, если $k_0 = 0$, т.к. в этом случае при любой скорости кристаллизации $k = 0$. Полученные нами экспериментальные данные при $f < 7$ мм удовлетворительно описываются уравнением И.А. Мержанова и А.Г. Аникина, которое предложено [65] для зависимости k от f в области малых значений скорости кристаллизации при нестационарном режиме роста слитка конечной длины:

$$\frac{1}{1-k}=\frac{1}{1-k_0\gamma}+\frac{\delta}{D_L}f, \qquad (3.19)$$

где γ – отношение плотностей кристалла и жидкой фазы.

Получаемые из этого уравнения оценки δ/D_L (10^4 с·см$^{-1}$) при $k_0 = 0$ равны соответственно 0.4, 0.5, 0.6, 0.9 и 1.2 для $RbNO_3$, KBr, KCl, $KHCO_3$ и KH_2PO_4. Если принять $D_L = 1\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$, то значения δ (в мм) численно равны приведенным оценкам δ/D_L (10^4 с·см$^{-1}$). Непосредственно измеренные линейные размеры кристаллитов для ВСЭ на основе CsI, KCl, KBr и KH_2PO_4 оказались равными соответственно 0.03, 0.2, 0.3 и 1.1 мм, т.е. для эвтектик на основе KBr, KCl и KH_2PO_4 они сравнимы с оценками δ. Можно полагать, что для ВСЭ CsI–H_2O значения δ близки к 0.03 мм.

Твёрдые растворы кристаллогидрата анализируемой соли и определяемого микрокомпонента образуются лишь в тех сравнительно редких случаях, когда примесь принимает пространственную структуру основы. Поэтому при НК КГ примесные ионы чаще всего располагаются на структурных дефектах кристаллической решётки, и равновесные коэффициенты распределения примесей в изученных нами системах невелики.

В табл. 3.8 приведены оценки k_0 и δ по уравнению (3.18) Бартона-Прима-Слихтера с использованием вероятной оценки коэффициента диффузии в водно-солевом расплаве $D_L = 1\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$. О применимости уравнения (3.18) в данном случае свидетельствует практически линейная зависимость $\lg(1/k-1)$ от $f \le 15$ мм·ч$^{-1}$.

Отметим, что значения k_0 при направленной кристаллизации $NaI\cdot2H_2O$ значительно ниже, чем при направленной кристаллизации безводного иодида натрия (рис. 3.12), что подтверждает предположение о локализации примесей на структурных дефектах КГ. Однако при реализуемых на практике значениях f коэффициенты распределения k и k_L существенно больше k_0 из-за значительной толщины диффузионного слоя (0.2...0.6 мм) и присутствия перед границей раздела фаз продуктов частичного

Таблица 3.8. Оценки k_0 и δ для примесей при НК КГ

Вещество	Примесь	k_0	δ, мм
$NaI \cdot 2H_2O$	Li^+	0.021	0.5
	K^+	0.016	0.5
	Rb^+	0.059	0.3
	Cs^+	0.024	0.6
	Cl^+	0.020	0.4
	Cu(I)	0.090	0.3
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	Cu(II)	0.107	0.3
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	Cu(II)	0.039	0.2
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Cu(II)	0.051	0.3
	Cl^-	0.047	0.2
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Cu(II)	0.001	0.4
	Fe(III)	0.006	0.3
	Cl^-	0.012	0.2

термического разложения КГ. Мы показали, что эти нежелательные эффекты устраняет введение оптимального сверхстехиометрического количества воды (рис. 3.23), создание высокого (до 6...7 К·мм$^{-1}$) градиента температуры на фронте кристаллизации (рис. 3.24) и интенсивное принудительное перемешивание жидкой фазы.

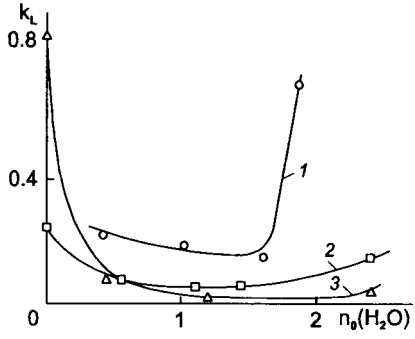


Рис. 3.23. Зависимость k_L от молярного отношения введенной воды и соли, $n_0(H_2O)$, для примесей меди (II) в $NaI \cdot 2H_2O$ (кривая *1*, $g = 0.4$), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (кривая *2*, $g = 0.5$) и $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (кривая *3*, $g = 0.9$) при $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ мас.%, $f = 8.5$ мм·ч$^{-1}$

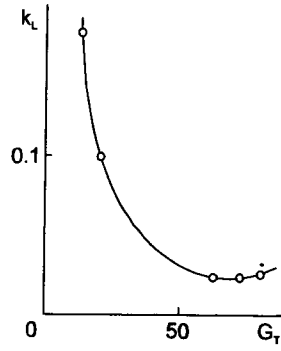


Рис. 3.24. Зависимость k_L при НК КГ от градиента температуры G_T (К·см$^{-1}$) на границе раздела фаз для примеси Cu(II) в алюмоаммонийных квасцах при $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ мас.%, $f = 8$ мм·ч$^{-1}$, $g = 0.9$

Найденные закономерности послужили основой для аналитических приложений низкотемпературной направленной кристаллизации. В частности, близость значений $k(k_L)$ разных примесей в данной основе, характерная не только для ВСЭ, но в первом приближении и для КГ, позволила эффективно концентрировать примеси любой природы, в том числе и химические аналоги основы, концентрирование которых другими методами затруднено (табл. 3.9). Экстракционно-фотометрическое определение железа в алюмо-аммонийных квасцах в виде комплекса с батофенантролином и кадмия в нитрате цинка в виде дитизоната сочетается с предварительным кристаллизационным концентрированием определяемой примеси. Это оправдано мешающим влиянием основы на результаты ЭФО: в первом случае максимальное содержание квасцов в водной фазе должно быть не больше 0.5...1 г, во втором — без применения токсичного цианида калия кадмий можно определять при помощи дитизона только при массовом отношении Cd : Zn, не превышающем 1 : 200.

Та же особенность поведения примесей в рассматриваемых системах послужила основой для разработки методик их многокомпонентного или группового определения (табл. 3.10). В первом случае концентраты анализировали при помощи одного из многокомпонентных методов, например, АЭС, СФМ, РФС или ионометрии с последовательным использованием нескольких ионоселективных электродов. Для рентгенофлуоресцентного анализа

Таблица 3.9. Характеристики методик определения в ФМ химических аналогов основы с предварительным концентрированием примесей при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации

Вещество	Примесь	Расплав	f, мм·ч$^{-1}$	k_L*	C'_{lim} мас.%	$П_1$	Метод определения**	Литература
CsI	Li^+	ВСЭ	7.5	0.077±0.009	$3\cdot10^{-6}$	70	ЭФП	[66]
	Rb^+			0.060±0.008	$3\cdot10^{-6}$	70		
CsI	Br^-	ВСЭ	12.0	0.16±0.02	$5\cdot10^{-5}$	100	РФС	[67]
CsI	Cl^-	ВСЭ	6.5	0.06±0.02	$2\cdot10^{-6}$	100	ФТМ	[68]
KBr	Li^+	ВСЭ	7.5	0.38±0.03	$1\cdot10^{-5}$	20	ЭФП, ААФП	[69]
	Rb^+			0.76±0.01	$1\cdot10^{-4}$	3		
			1.8	0.43±0.01	$1\cdot10^{-5}$	20	ЭФП	
Алюмоаммонийные квасцы	Fe(III)	КГ	8.0	0.10±0.02	$1\cdot10^{-6}$	20	ЭФО	[70]
Нитрат цинка	Cd(II)	КГ	5.0	0.20±0.02	$4\cdot10^{-3}$	25	ЭФО	[71]
Нитрат лантана	Lu(III)	КГ	5.0	0.05±0.01	$2\cdot10^{-5}$	50	АЭС	[71]
Нитрат кадмия	Zn(II)	КГ	8.0	0.16±0.01	$2\cdot10^{-5}$	15	АЭС	[72]

* P = 0.95

** ЭФП – эмиссионная фотометрия пламени; РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия; ААФП – атомно-абсорбционная фотометрия пламени; ФТМ – фототурбидиметрия; ЭФО – экстракционно-фотометрическое определение; АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения.

концентратов из них изготавливали квазитвёрдые излучатели на основе желатина (см. разд. 2.3.3).

Таблица 3.10. Характеристики методик группового (Гр) и многоэлементного (МЭ) определения примесей в ФМ с их предварительным концентрированием при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации

Вещество	Примесь	Расплав	f, мм·ч$^{-1}$	k_L*	C'_{lim}, мас.%	$П_1$	Метод определения**	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9
KNO_3	Cl^-	ВСЭ	1.8	0.04±0.01	$6\cdot10^{-4}$	100	ИМ (МЭ)	[73]
	Br^-			0.02±0.01	$1\cdot10^{-5}$	100		
CsI	Cu (I,II)	ВСЭ	7	0.09±0.02	$2\cdot10^{-6}$	60	СФМ (МЭ)	[74]
	Fe (II, III)			0.025±0.007	$1\cdot10^{-6}$	90		
CsI	U (VI)	ВСЭ	11.5	0.10±0.01	$5\cdot10^{-7}$	120	СФМ (МЭ)	[75]
	Th (IV)			0.08±0.01	$5\cdot10^{-7}$	120		
Алюмоаммонийные квасцы	Co, Cr (III), Cu (II), Mn (II), Mo, Ni, Pb, Ti, V	КГ	8	0.05...0.21 (±0.01)	$2\cdot10^{-7}$... $3\cdot10^{-6}$	30... 50	АЭС (МЭ)	[76]
Нитрат кадмия	Bi, Co, Cr(III,VI), Ga, In, Mg, Mn (II), Ni, Ti	КГ	8	0.05...0.38 (±0.01)	$7\cdot10^{-7}$... $2\cdot10^{-6}$	10... 67	АЭС (МЭ)	[72, 77]

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
CsI, CsCl, NH_4NO_3, CsBr, $RbNO_3$, NH_4I, KNO_3	Ag, Bi, Cd, Cu (II), Fe (III), In, Mn (II), Ni, Pb, Te (IV), Tl (III), Zn	ВСЭ	11.5	0.06...0.11 (±0.01)	$2\cdot10^{-5}$... $3\cdot10^{-6}$	63... 76	РФС (Мн)	[24]
$RbNO_3$	Сумма Ag, Bi, Cd, Cu (II), Fe (III), In, Mn (II), Ni, Pb, Te (IV), Tl (III), Zn	ВСЭ	11.5	0.10±0.01	$5\cdot10^{-5}$	$П_1\approx1$, $П_3\approx100$	ЭФО (Гр)	[78]
CsI		ВСЭ	11.5	0.04±0.01	$5\cdot10^{-5}$			
CsI	сумма органических примесей	ВСЭ	11.5	0.04±0.01	$2\cdot10^{-5}$	100	КМ или ПМ (Гр)	[79]

*P = 0.95

**ИМ – ионометрия; КМ – кулонометрия; ПМ – pH-потенциометрия; СФМ – спектрофотометрия (молекулярная адсорбциометрия) растворов; остальные сокращения указаны в подстрочном примечании к таблице 3.9

При использовании групповых методик сумму родственных примесей определяли в виде одной аналитической формы. Методики группового определения проще методик определения каждой из примесей в отдельности и в то же время дают достаточную информацию об уровне чистоты ФМ, если влияние разных примесей на его полезные свойства в первом приближении можно считать аддитивным. Сумму тяжелых металлов и полуметаллов в солях рубидия и цезия – Ag(I), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Fe(III), In(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Te(IV), Tl(III), Zn(II) – определяли по светопоглощению в УФ области спектра диэтилдитиокарбамината ртути(II) после проведения обменных реакций между карбаминатными комплексами определяемых элементов в органической фазе и ионами Hg(II) в водной фазе, выражая результат анализа химически значимой величиной – молярной долей эквивалента суммы определяемых примесей в исследуемой соли (см. разд. 3.1). Указанное экстракционно-фотометрическое определение можно было бы выполнить из 10 г анализируемого вещества без применения кристаллизационного концентрирования. В данном случае низкотемпературная направленная кристаллизация была использована для экономии дорогостоящего анализируемого вещества: почти весь исходный образец массой 10 г после отбора концентрата массой ≈ 0.1 г возвращался в производство. При таком анализе $\Pi_1 = C'_{\text{lim}}/C_{\text{lim}} \approx 1$, тогда как отношение масс дорогостоящего материала, расходуемого без кристаллизационного концентрирования и с его применением, т.е. $\Pi_3 \approx 100$.

Близость коэффициентов распределения самых разных органических примесей при НК эвтектики $CsI-H_20$ позволила определять сумму этих примесей с их предварительным концентрированием при помощи НК ВСЭ; аналитической формой в этом случае был диоксид углерода, а результаты выражали в виде содержания органического углерода.

Кислородсодержащие анионные примеси (оксоанионы) существенно уменьшают оптическую прозрачность монокристаллов

Таблица 3.11. Характеристики методик определения примесей кислородсодержащих анионов в ФМ с их предварительным концентрированием при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации

Вещество	Примесь	Расплав	f, мм·ч$^{-1}$	k_L*	C'_{lim} мас.%	$П_1$	Метод определения**	Литература
CsI	CO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.09±0.02	$4\cdot10^{-6}$	66	КМА	[80]
	SO_4^{2-}	ВСЭ	7.5	0.10±0.02	$3\cdot10^{-6}$	100	ФТМ	[81]
	CrO_4^{2-}	ВСЭ	11.5	0.07±0.01	$2\cdot10^{-6}$	70	СФМ	[82]
$CsNO_3$	SO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.08±0.02	$2.5\cdot10^{-6}$	20	КМА	[83]
	$S_2O_3^{2-}$	ВСЭ	11.5	0.09±0.02	$2.5\cdot10^{-5}$	20	КМА	[84]
KCl	NO_3^-	ВСЭ	8.0	0.35±0.02	$1\cdot10^{-5}$	30	СФМ	[85]
	SO_4^{2-}	ВСЭ	7.5	0.41±0.03	$5\cdot10^{-5}$	50	ФТМ	[86]
			1.8	0.12±0.01	$1\cdot10^{-5}$	100		
	ClO_4^-	ВСЭ	1.8	0.20±0.02	$1\cdot10^{-5}$	50	СФМ	[68]
	CO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.30±0.02	$4\cdot10^{-6}$	25	КМА	[80]
	SO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.32±0.02	$2\cdot10^{-5}$	23	КМА	[87]
KBr	CO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.22±0.02	$2\cdot10^{-6}$	36	КМА	[80]
	SO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.23±0.02	$1.5\cdot10^{-5}$	35	КМА	[87]
	SO_4^{2-}	ВСЭ	7.5	0.47±0.06	$3\cdot10^{-5}$	17	ФТМ	[86]
$KClO_4$	SO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.09±0.02	$8\cdot10^{-6}$	63	КМА	[87]
KNO_3	$S_2O_3^{2-}$	ВСЭ	11.5	0.12±0.02	$2\cdot10^{-5}$	26	КМА	[84]
	SO_3^{2-}	ВСЭ	11.5	0.11±0.02	$2\cdot10^{-6}$	28	КМА	[83]
NH_4NO_3	SO_4^{2-}	ВСЭ	6.5	0.08±0.01	$1\cdot10^{-5}$	50	ФТМ	[43, с.144]
$LiNO_3{\cdot}3H_2O$	NO_2^-	КГ	8.0	0.17±0.02	$2\cdot10^{-5}$	10	СФМ	[43, с.147]

*P = 0.95

** КМА – кинетический метод анализа; СФМ – спектрофотометрия (молекулярная адсорбциометрия) растворов; остальные сокращения указаны в подстрочном примечании к таблице 3.9.

галогенидов щелочных металлов в УФ и ИК областях спектра, ухудшают световыход и энергетическое разрешение сцинтилляционных монокристаллов, снижают их радиационную стойкость, а также лучевую прочность монокристаллов, применяемых в качестве окон газовых лазеров. Кислородсодержащие примеси попадают в кристаллы из исходного сырья, а также образуются при их выращивании в результате взаимодействия расплава с влагой и атмосферными газами. Возможности определения таких примесей в высокочистых солях щелочных металлов отстают от требований технологии монокристаллов, пределы их определения, как правило, находятся на уровне 10^{-4} мас.%. Универсальность низкотемпературной направленной кристаллизации позволила применить этот метод для предварительного концентрирования указанной группы примесей и снизить значения C_{lim} на 1.5–2 порядка (табл. 3.11), что, в частности, дало возможность изучить концентрационные зависимости сцинтилляционной эффективности монокристаллов CsI и CsI : Na для этих примесей и установить требования к уровню чистоты исходного сырья.

О нетривиальном применении метода кристаллизационного концентрирования сообщили Л.А. Литвинов и С.А. Ткаченко [88]. Они показали, что растворенные в расплаве оксида алюминия газовые примеси можно концентрировать при выращивании кри-

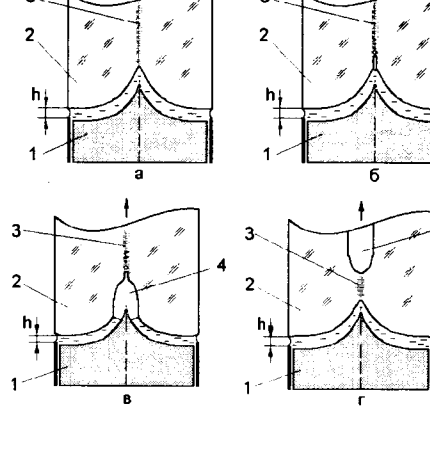


Рис. 3.25. Формирование полости оттёсненными газовыми примесями при выращивании кристалла по методу Степанова. 1 – формообразователь; 2 – кристалл; 3 – область рассредоточения газовых включений; 4 – полость, заполнения газовыми примесями

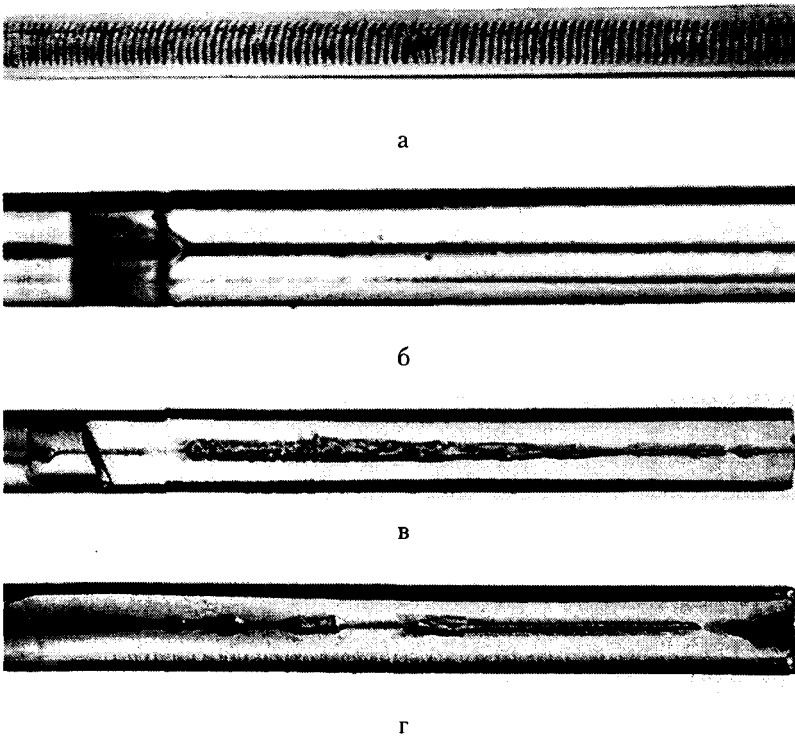


Рис. 3.26. Газовые примеси, сконцентрированные в кристаллах при различной чистоте исходного сырья.

Содержание растворённых газов в образцах, представленных на фотографиях, убывает в последовательности а > б > в > г

сталлов по методу Степанова для их последующего масс-спектрометрического анализа. На рис. 3.25 схематически представлен процесс концентрирования газов, на рис. 3.26 показан внешний вид кристаллов, содержащих концентраты примесей. По-видимому, подобный процесс можно использовать для аналитического концентрирования газов, растворенных и в других высокотемпературных расплавах.

3.4. Сорбция и соосаждение микрокомпонентов

Сорбционное концентрирование определяемых микрокомпонентов чаще всего используют для анализа вод и биологических жидкостей; тем не менее, этот метод может применяться и в аналитической химии ФМ после их переведения в раствор. Наибольшее распространение получили химически модифицированные сорбенты с иммобилизованными на их поверхности или в их объёме комплексообразующими реагентами [1, с. 51, 89, 90, 91]. Матрицами таких сорбентов служат кремнезёмы, целлюлоза, синтетические полимеры, пенополиуретаны. Иногда определяемые микропримеси связывают в комплексы с органическим реагентом, введенным в исследуемый раствор, а затем концентрируют неселективным сорбентом, например, активным углем. Введенные в состав сорбентов функциональные группы обеспечивают в ряде случаев высокую избирательность, например, отделение Pd от больших количеств меди, отделение Ag, Hg и Pd от цветных металлов и платины [1, с. 56]. Для анализа концентратов такими методами, как молекулярная, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия растворов, приходится элюировать определяемые примеси в жидкую фазу, что приводит к уменьшению коэффициента обогащения, усложняет аналитическую процедуру и увеличивает погрешности результатов определений. При использовании в качестве аналитического окончания рентгенофлуоресцентной спектрометрии аналитические сигналы получают непосредственно от твёрдого мелкодисперсного концентрата или от компактных излучателей, изготовленных прессованием концентрата. Перспективным источником возбуждения в атомно-эмиссионном спектральном анализе порошкообразных концентратов является дуговой плазматрон, в факел которого под действием распыляющего газа непосредственно поступает порошок, взмученный искровым разрядом (см. разд. 4.2).

Концентрирование примесей соосаждением применимо ко многим объектам, но этот метод трудоёмок и слабо поддаётся автоматизации. Его применяют в тех случаях, когда другие мето-

ды предварительного концентрирования определяемых примесей малоэффективны. Примером может служить предложенный в Институте монокристаллов метод определения примеси бария в галогенидах щелочных металлов, включающий соосаждение Ba(II) на хромате свинца и последующий атомно-эмиссионный спектрографический анализ концентрата [92]. При использовании линии BaII 233.53 нм предел определения бария в NaCl, KCl, KBr, CsI составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Используя линию бария в видимой части спектра, удаётся снизить C_{lim} при анализе CsI до $2 \cdot 10^{-6}$ мас.%

Несмотря на появление ряда высокочувствительных методов анализа ФМ, не требующих предварительного концентрирования микрокомпонентов, а также гибридных методов, в которых стадии концентрирования и последующего анализа неразрывно связаны, концентрирование остаётся широко используемой операцией, предшествующей определению примесей в ФМ. Наряду с такими традиционными методами обогащения, как экстракция, сорбция и соосаждение, заслуживает внимания концентрирование, основанное на распределении микрокомпонентов между твёрдой и жидкой фазами исследуемого вещества в процессе его направленной кристаллизации. Наиболее эффективными оказались низкотемпературные варианты кристаллизационного концентрирования.

Литература

1. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. Москва: Наука, 1988. 268с.

2. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №7. С.1423.

3. Дж. Моррисон, Г. Фрайзер. Экстракция в аналитической химии. Ленинград: Госхимиздат. 1960. 312с.

4. И. Стары. Экстракция хелатов. М., Мир. 1966. 392с.

5. Ю.А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. Москва: Наука. 1968. 314с.

6. А. Мицуике. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. Москва: Химия. 1986. 152с.

7. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. Концентрирование микроэлементов. Москва: Химия. 1982. 384с.

8. Л.М. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Ленинград: Химия. 1991. 256с.

9. А.Б. Бланк // Промышл. хим. реактивов, Вып. 6(12). Москва: ИРЕА. 1966. С. 7.

10. Н.Л. Шестидесятная, П.П. Киш // Укр. хим. ж. 1972. Т.38, №5. С.491.

11. А.Б. Бланк, А.М. Булгакова, Н.Т. Сизоненко // Журн. аналит. химии. 1961. Т.16, №6. С.715.

12. А.Б. Бланк // Методы концентрирования веществ в аналитической химии. Тр. комиссии по аналит. химии, т.15. Москва: Наука, 1965. С.30.

13. А.Б. Бланк, Н.Т. Сизоненко, А.М. Булгакова // Журн. аналит. химии. 1963. Т.18, №9. С.1046.

14. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова // Заводск. лаборатория.1979. Т.45, № 1. С.7.

15. А.Б. Бланк, Л.Э. Беленко // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №3. С.461.

16. А.Б. Бланк, Л.Э. Беленко // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №1. С.65.

17. А.Б. Бланк, И.И. Миренская, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28, №7. С.1331.

18. А.Б. Бланк, И.И. Миренская, Л.М. Сатановский // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №6. С.1116.

19. Р.П. Панталер, Л.А. Шершнёва, В.М. Шершуков // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.154.

20. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1962. Т.17, №8. С.1015.

21. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1964. Т.19, №3. С.363.

22. А.Б. Бланк, Л.Э. Беленко, Н.И. Шевцов // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41, №2. С. 286.

23. М.К. Беклемишев, Л.И. Городилова, Н.И. Шевцов, Л.М. Кардиваренко, Н.М.Кузьмин // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №6. С. 1058.

24. L.P. Eksperiandova, Y.N. Makarovska, A.B. Blank // Analyt. Chim. Acta. 1998. V.371. P.105.

25. Э.С. Золотовицкая, Н.Т. Сизоненко, А.П. Мирная, Е.И. Яковенко // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Москва: ИРЕА. 1969, вып.6. С.27.

26. Н.Т. Сизоненко, Л.Э. Беленко, Е.И. Яковенко // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1975. Вып.11. С.134.

27. Ю.А. Золотов, Н.Т. Сизоненко, Э.С. Золотовицкая, Е.И. Яковенко // Журн. аналит. химии. 1969. Т.24, №3. С.363.

28. Н.Т. Сизоненко, Э.С. Золотовицкая, Е.И. Яковенко, Л.Э. Беленко // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч. 2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.50.

29. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. Экстракция металлов ацетилпиразолонами. Москва: Наука. 1977. 141с.

30. Л.В. Глушкова. Л.В. Гудзенко // Синтез и исследование материалов. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1987. С.103.

31. Э.С. Золотовицкая, В.Г. Потапова, Б.М. Фидельман, Л.В. Глушкова, Л.В. Гудзенко // Высокочистые вещества. 1988. №5. С.144.

32. Л.И. Авраменко, Л.В. Гудзенко, Э.С. Золотовицкая, Т.Н. Трубаева, Е.И. Шелихина, В.П. Антонович, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №4. С. 737.

33. Э.С. Золотовицкая, Н.Т. Сизоненко, Б.М. Фидельман, А.М. Булгакова // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Москва: ИРЕА. 1969, вып.6. С.36.

34. Ю.А. Карпов, Л.Б. Кузнецов, В.Н. Беляев // Заводск. лабор. 1981. Т. 47, №3. С.3.

35. А.Б. Бланк, Л.М. Никитина, Ю.А. Нестеренко, Л.С. Манжелий, Я.А. Обуховский, Л.И.Афанасиади // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №1. С. 57.

36. А.Б. Бланк, Л.М. Никитина, Я.А. Обуховский, Р.Ф. Рамакаева. Проблемы материаловедения. Сб. научн. тр. №25. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1989. С.49.

37. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Москва: ИРЕА. 1969. Вып.16 (22). С.193.

38. И.В. Пуляева, А.Б. Бланк, Л.А. Квичко, Т.Ф. Коршикова, Э.Т. Могилко // Высокочистые вещества. 1991. №5. С.201.

39. И.В. Пуляева, О.Э. Даниленко // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С. 544.

40. Н. Єгорова, С. Ніжанковський, А. Данько, С. Стецько // Вісн. Львівськ. ун-ту. Серія фізична. 2001. Вип. 34. С.200.

41. I.V. Pulyaeva, S.O. Tkachenko, L.E. Belenko, L.I. Gorodilova // Functional Materials. 2000.V.7, No 1. P.122.

42. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади // Получение и исследование сцинтилляционных и оптических монокристаллов. Сб. научн. тр. №12. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1984. С. 85.

43. А.Б. Бланк. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. Москва: Химия. 1986. 184с.

44. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади // Журн. аналит. химии. 1970. Т.25, №11. С. 2085.

45. А.Н. Киргинцев // Физика металлов и материаловед. 1967. Т.24, №2. С.283.

46. В. Пфанн. Зонная плавка. Москва: Мир. 1970. 366с. / W.Pfann. Zone Melting. New York etc.: J.Wiley and Sons. 1966/

47. А.Б. Бланк // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1973. Вып.2(9). С. 189.

48. А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №9. С. 1561.

49. В.И. Косяков, А.Б. Бланк // Проблемы материаловедения. Сб. научн. тр. №25. Харьков. ВНИИ монокристаллов. 1989, С.34.

50. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади, Э.С. Золотовицкая, Б.М. Фидельман, В.Г. Чепурная // Журн. аналит. химии. 1970. Т.25, №12. С. 2291.

51. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27, №2. С. 221.

52. Л.И. Афанасиади, А.Б. Бланк, Э.С. Золотовицкая, Е.И. Яковенко // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27, №12. С. 2345.

53. Э.С. Золотовицкая, А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади, Л.В. Глушкова. // Монокристаллы и сцинтилляционные материалы. Сб. научн. тр. №2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1978. С.119.

54. А.Б. Бланк, Л.И. Афанасиади, Э.С. Золотовицкая, Б.М. Фидельман // Укр. хим. журн. 1971. Т.37, №1. С.70.

55. Л.И. Афанасиади, А.Б. Бланк, В.Я. Вакуленко, Н.И. Шевцов. Заводск. лабор. 1974. Т.40, №12. С. 1491.

56. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Москва: Наука, 1976, ч.1. 584с.

57. А.Б. Бланк, Н.И. Шевцов, И.Г. Коган. // Журн. аналит. химии. 1976. Т.31, №5. С. 1018.

58. А.Б. Бланк, Н.И. Шевцов // Монокристаллы и техника. Вып.14. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1976. С.187.

59. А.Б. Бланк, Н.И. Шевцов, Э.С. Золотовицкая // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №10. С. 2036.

60. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова // Журн. прикл. химии. 1979. Т.52, №7. С.1635.

61. А.А. Бочвар. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. Москва-Ленинград: ОНТИ. 1935. 81с.

62. А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. Растворимость неорганических веществ в воде. Ленинград: Химия. 1972. 246с.

63. О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Москва: Изд. АН СССР, 1957. С.182.

64. Г.А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Ленинград: Химия. 1973. 304с.

65. И.А. Мержанов, А.Г. Аникин // Кристаллография. 1969. Т.14, №1. С. 165.

66. А.Б. Бланк, В.Г. Чепурная // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, №5. С. 1006.

67. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова, В.В. Алисейчик, Н.И. Шевцов // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, №9. С. 1843.

68. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова, Л.С. Манжелий, Л.И. Городилова // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, №3. С. 437.

69. А.Б. Бланк, В.Г. Чепурная // Монокристаллы и техника. 1973. Вып.1(8). Харьков: ВНИИ монокристаллов. С.184.

70. А.Б. Бланк, Н.И. Комишан, Н.Л. Хименко // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, №8. С. 1540.

71. А.Б. Бланк, Н.И. Комишан, З.В. Штительман // Методы получения и исследования монокристаллов и сцинтилляторов. Сб. научн. тр. №5. 1980. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С. 126.

72. А.Б. Бланк, Э.С. Золотовицкая, Н.И. Комишан, З.В. Штительман, Л.И. Афанасиади // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34, №5. С.1025.

73. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, №10. С.1749.

74. А.Б. Бланк, В.Г. Чепурная, Л.П. Экспериандова, В.Я. Вакуленко // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, №9. С. 1705.

75. Л.П. Экспериандова, И.Г. Коган, А.Б. Бланк // Монокристаллы, их свойства и получение. 1982. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С. 120.

76. А.Б. Бланк, Э.С. Золотовицкая, Н.И. Комишан, М.З. Несанелис, М.Н. Матюхина // Заводск. лаборатория. 1980. Т.35, №9. С.814.

77. Н.И. Комишан. Аналитическое концентрирование микропримесей при направленной кристаллизации кристаллогидратов. Автореф. канд. дис. Харьк. гос. ун-т. 1981. 24с.

78. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова // Заводск. лабор. 1979. Т.45, №1. С.7.

79. Л.П. Экспериандова, И.В. Пуляева, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк // Укр. хим. журн. 1981. Т.47, №4. С.366.

80. И.В. Пуляева, Л.И. Михайлова, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, №1. С.85.

81. А.Б. Бланк, В.Г. Чепурная // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, №10. С.2035.

82. А.Б. Бланк, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, №5. С.940.

83. I.V. Pulyayeva, N.L. Yegorova, L.P. Experiandova, A.B. Blank // Analyt. Chim. Acta. 1997. V.357. P.239.

84. I.V. Pulyayeva, N.L. Yegorova, L.P. Experiandova, A.B. Blank // Talanta. 1998. V.47. P.213.

85. В.Г. Чепурная, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28, №5. С.1016.

86. А.Б. Бланк, В.Г. Чепурная // Монокристаллы и техника. 1973. Вып.1(8). Харьков: ВНИИ монокристаллов. С.127.

87. И.В. Пуляева, Н.Л. Егорова, Л.П. Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, №6. С.662.

88. Л.А. Литвинов, С.А. Ткаченко // XI национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докл. Москва: ИК РАН. С.206.

89. Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин. Хелатообразующие сорбенты. Москва: Наука. 1984. 171 с.

90. Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Харьков: «Фолио». 1997. 136 с.

91. О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. 1997. Т.66, №7. С.702.

92. Э.С. Золотовицкая, А.Б. Бланк, Л.Э. Беленко, Л.В. Глушкова // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, №8. С.1518.

Глава 4
Методы атомной спектрометрии

В аналитической химии ФМ широко применяются такие методы атомной спектрометрии, как атомно-эмиссионный спектральный анализ с различными источниками возбуждения света, а также атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной и электротермической атомизацией вещества. Поскольку рентгенофлуоресцентная спектрометрия по своим методическим особенностям и аналитическим возможностям существенно отличается от других методов атомной спектрометрии, применение этого метода в анализе ФМ будет рассмотрено в гл. 5. Вопросам теории и практики различных вариантов атомной спектромстрии и их применению для анализа высокочистых веществ посвящена обширная литература (см., например, [1–7]). Ниже будут рассмотрены только основные результаты, относящиеся к этим методам, которые были получены в Институте монокристаллов при разработке методов аналитического контроля ФМ.

4.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения

Применение многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров дуговым разрядом для определения микропримесей в ФМ, главным образом, монокристаллах и исходной шихте, потребовало, прежде всего, изучения закономерностей высокотемпературных процессов, происхо-

дящих в канале пробонесущего угольного электрода и дуговой плазме [8]. Эти исследования позволили оптимизировать условия испарения пробы, термической диссоциации соединений определяемых элементов и возбуждения их атомов, обеспечив существенное повышение интенсивности спектральных линий. Регистрация излучения спектрографами высокой дисперсии дала возможность разрешать близко расположенные линии спектра и использовать наиболее интенсивные линии. Было изучено влияние макрокомпонентов (фториды щелочноземельных металлов [9], простые и сложные оксиды различных элементов [10...17], фосфаты [18, 19], халькогениды [9], вольфраматы [20]), добавок графитового порошка, галоидирующих и сульфидирующих агентов, спектроскопических буферов и носителей, а также параметров дугового разряда [9...20] на кинетику испарения и формирование спектрального излучения элементов.

В частности, было показано [19], что оптимальные условия анализа дигидрофосфата (дидейтерофосфата) калия создаются при разбавлении проб графитовым порошком (1 : 1 по массе), а также введении добавок галоидирующих (AgCl, NaI) или сульфидирующих (CdS) реагентов, которые способствуют увеличению интегральной интенсивности спектральных линий благодаря более полному выходу макрокомпонентов в газовую фазу; примеси в основном повторяют поведение матрицы.

В случае анализа фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида, используемых в качестве исходных веществ при производстве дигидрофосфата калия [18], целесообразным оказалось предварительное получение из этих веществ дигидрофосфата аммония в результате их взаимодействия с аммиаком. Было установлено, что в этом случае ускоренное поступление матрицы и примесей в плазму дуги происходит в присутствии графитового порошка как восстановительного агента (массовое отношение пробы и графитового порошка 2 : 1), а наилучшим спектроскопическим буфером из числа легкоионизируемых соединений оказался хлорид натрия (7.5 мас.%).

При определении примесей в оксиде алюминия [14, 15], алюмомагниевой шпинели [11], титанате стронция [14], карбонатах бария и стронция [16] галоидирование проб оказалось менее эффективным, чем их карбидизация, поскольку у карбидов элементов основы и определяемых элементов, образующихся в результате карботермических реакций пробы с графитовым порошком, значения энергии диссоциации ниже, чем у оксидов и галогенидов этих элементов. В указанных случаях оптимальное массовое отношение пробы и графитового порошка оказалось равным 1 : 1. Для фракционного испарения примесей при их определении в вольфрамате кадмия [20] образец разбавляли графитовым порошком в отношении 3 : 1; анализ карбоната кальция [16] потребовал введения двухкратного избытка графитового порошка; для форсированного испарения оксида висмута при его спектрографическом анализе [16] избыток графитового порошка пришлось увеличить до четырёхкратного.

Для определения примесей Pb, Si, Fe, Mg, Ni, Co, Cu и Mn в иттрий-алюминиевом гранате в качестве носителя использовали Ga_2O_3 (2 мас.%), а в качестве фторирующей добавки — фторопласт-4 (массовое отношение пробы и фторопласта — 2 : 1) [10]. Фторопласт-4 использовали в качестве фторирующей добавки и при определении Ti в монокристаллах корунда [17]. На рис. 4.1 представлены кривые испарения примесей и элементов основы при спектрографическом анализе иттрий-алюминиевого граната, подтверждающие выбор указанных добавок. Такой же носитель (4 мас.% Ga_2O_3) применялся при определении примесей в алюминате лантана [14]. Введение фторирующей добавки — 20 мас.% MgF_2 — оказалось эффективным при определении примесей в оксиде магния.

В некоторых случаях (например, при проведении анализа CuO [16], фторидов кальция и магния, а также халькогенидов кадмия и цинка [9]) разбавление анализируемого вещества графитовым порошком и введение добавок для осуществления термохимических реакций в канале пробоносящего электрода было признано нецелесообразным.

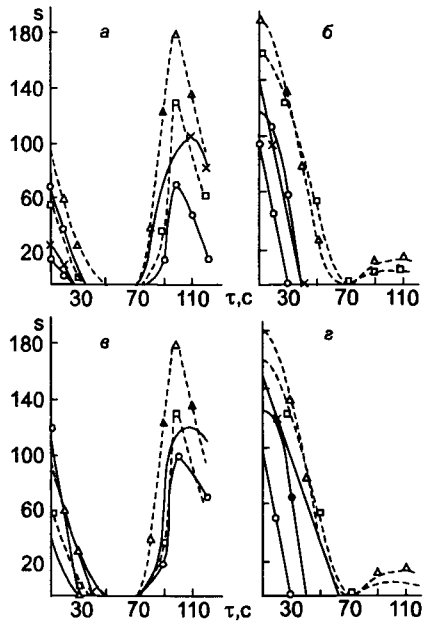


Рис. 4.1. Кривые испарения примесей (почернение аналитической линии, S в усл.ед., в зависимости от времени фотографирования спектра, τ в секундах) Si (●), Mg (×) и Pb (○), а также элементов основы — Al (□) и Y (Δ) при спектрографическом анализе иттрий-алюминиевого граната: *а* — испарение без добавок; *б* — испарение в присутствии фторопласта; *в* — испарение в присутствии оксида галлия; *г* — испарение в присутствии фторопласта и оксида галлия

Для каждого анализируемого материала выбирались оптимальные параметры используемых графитовых электродов — форма электродов, размещение проб и специальных добавок в их каналах. При определении примесей в галлий-скандий-гадолиниевом гранате, титанате стронция, алюминате иттрия [14], а также в дигидрофосфате аммония [18] максимальная интенсивность спектральных линий была достигнута благодаря тому, что пробы набивали в каналы и нижнего, и верхнего электродов. В остальных случаях пробы находились в каналах нижних электродов, причем при определении примесей щелочноземельных металлов в оксиде алюминия [15], а также примесей Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mg в вольфрамате кадмия [20] целесообразной оказалась набивка канала противоэлектрода 5%-ной смесью NaCl с графитовым порошком.

Пределы определения примесей при использовании многоэлементных методик спектрального анализа ФМ с дуговыми источниками возбуждения спектров представлены в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1. Пределы определения микропримесей в ФМ (мас. %) при использовании многоэлементных методик атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров в дуге переменного тока

Примеси	Анализируемые ФМ					
	Халькогениды Cd и Zn	NaI, CsI, KCl, KBr, MgF_2, CaF_2	KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, H_3PO_4	$LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $Ba(NbO_3)_2$, $Sr(NbO_3)_2$, $CdWO_4$	ИАГ, АМШ**	Li_2CO_3, K_2CO_3, $SrCO_3$, $BaCO_3$
Ag, Cu, Mg*, Mn	$10^{-7}...10^{-6}$	$10^{-7}...10^{-6}$	$10^{-6}...10^{-5}$	10^{-5}	$10^{-6}...10^{-5}$	$10^{-5}...10^{-4}$
Cr, Fe, Ni	10^{-5}	10^{-5}	$10^{-5}...10^{-4}$	10^{-4}	$10^{-5}...10^{-4}$	10^{-4}
Mo, V	10^{-6}	10^{-5}	$10^{-5}...10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}***
Bi, Pb, Sn	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Ta, Ti, Zr	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}	$10^{-4}...10^{-3}$	10^{-4}	$10^{-4}...10^{-3}$
Ga, In	10^{-6}	–	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Al*	10^{-6}	10^{-4}	$10^{-5}...10^{-4}$	10^{-4}	–	10^{-3}
Si*	10^{-5}	10^{-4}	$10^{-4}...10^{-3}$	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}

*Пределы определения ограничены уровнем общего фона

** ИАГ – иттрий-алюминиевый гранат; АМШ – алюмо-магниевая шпинель

***C_{lim} для V

Можно видеть, что, как правило, значения C_{lim} определяемых элементов в зависимости от состава основы увеличиваются в следующей последовательности: халькогениды < галогениды < ниобаты < оксиды < карбонаты. Приблизительно в той же последовательности возрастают теплоты термической диссоциации этих элементов.

Снижение пределов спектрографического определения примесей в ФМ в ряде случаев достигалось при сочетании этих методов с предварительным концентрированием определяемых

Таблица 4.2. Пределы атомно-эмиссионного определения элементов в ФМ* с использованием дугового источника возбуждения (I) и плазматрона (II)

Элемент	Анализируемое вещество							
	KH_2PO_4		$SrCO_3$		Al_2O_3		ВТСП-материалы***	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Al	10	5	200	1			0.05	0.01
Ba					5	0.6		
Bi							0.05	0.1
Ca	300	10	200	10	ВФ**	0.3	0.5	0.1
Cr	10	10	20	3	10	1	0.1	0.01
Si	300	20	100	10	100	20	0.5	0.1
Fe	10	1	20	4	10	2	0.05	0.02
Ga							0.02	0.005
In							0.02	0.005
Mg	5	2	10	3	5	1	0.01	0.005
Mn	5	1	2	0.5	0.5	0.7	0.01	0.005
Mo	10	5	ВФ**	5	10	5	0.05	0.01
Ni	20	5	20	5	7	3	0.1	0.02
Pb							0.05	0.1
Si							0.5	0.1
Sn							0.05	0.1
Sr					5	0.7	0.1	0.01
Ti	50	10	10	2	10	1.5	0.1	0.01
V	10	5	10	2	7	1.5	0.05	0.01
Y							0.1	0.02
Zn							1	1

* C_{lim} для KH_2PO_4, $SrCO_3$, Al_2O_3 – в (мас.%)$\cdot 10^{-5}$, для ВТСП материалов – в мкг примеси на 100 мг угольного порошка.

** ВФ – наличие высокого фона элемента основы

*** ВТСП материалы – $YBa_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$; C_{lim} для Bi, Ca и Y относятся к веществам, в которых эти элементы не являются компонентами основы.

компонентов (см. гл. 3). Ещё одним путём уменьшения C_{lim} стало использование плазменных источников возбуждения спектров, рассматриваемых ниже.

4.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ФМ с плазматронным возбуждением спектров

Дуговой плазматрон представляет собой факел, образованный из плазмы дуги постоянного тока, стабилизированной потоком инертного газа (аргона) и приспособленной для анализа порошковых проб. Одной из модификаций таких источников является двухструйный дуговой плазматрон [21, 22], факел которого схематически представлен на рис. 4.2. Аргоновая плазма инициируется мощной дугой постоянного тока (70...100 А); исследуемые

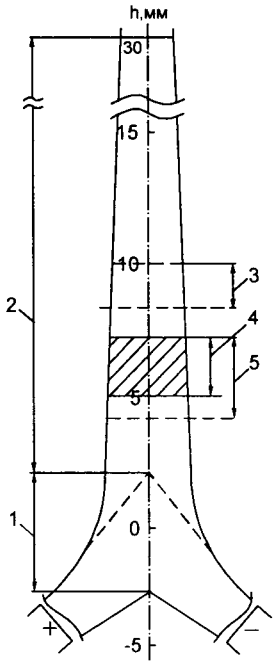


Рис. 4.2. Схематическое изображение проекции факела двухструйного дугового плазматрона на щель спектрографа.
h – высота факела (расстояние от середины зоны слияния струй плазмы); *1* – зона слияния струй плазмы; *2* – основной поток плазменного факела; *3* – зона пиков ΔS атомных линий; *4* – фотографируемая зона для многоэлементного анализа; *5* – зона пиков ΔS ионных линий

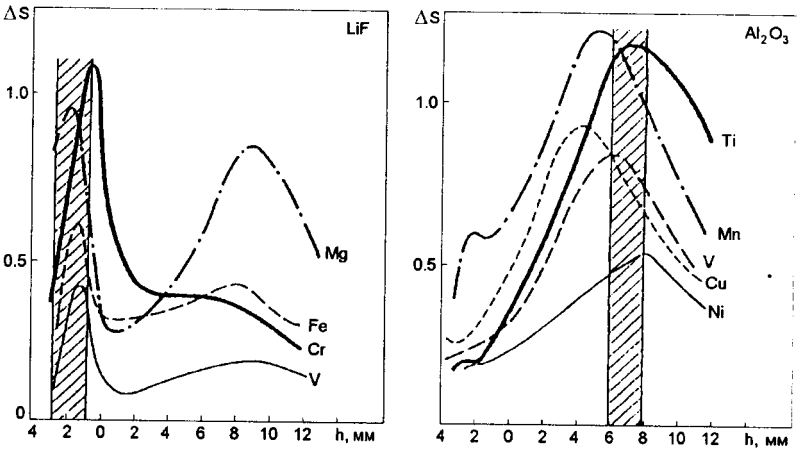


Рис. 4.3. Осевое распределение полезного сигнала (разность почернений линии и фона, $\Delta S = S_{L+B} - S_B$) по высоте факела (h) при испарении LiF и Al_2O_3 в плазматроне

порошки взмучивают искровым разрядом и в распылённом виде (с потоком аргона) вводят в плазменный факел. Было показано [23, 24], что для каждого анализируемого вещества существует оптимальная фотографируемая зона факела, в которой аналитические линии большинства определяемых элементов имеют наибольшие значения. В табл. 4.3 приведены оптимальные параметры анализа ряда ФМ с применением плазматрона, а на рис. 4.3 показано осевое распределение аналитического сигнала по высоте плазменного факела для двух анализируемых веществ — фторида лития и оксида алюминия.

Применение плазматрона оказалось эффективным в случае прямого атомно-эмиссионного анализа веществ, которые обладают сравнительно простым собственным эмиссионным спектром, характеризуются низкими ионизационными потенциалами элементов основы и легко измельчаются до мелкодисперсного состояния (материалы, упомянутые в табл. 4.3, отвечают указанным требованиям). Эта техника позволяет анализировать образцы ма-

Таблица 4.3. Оптимальные параметры атомно-эмиссионного спектрального анализа ФМ с применением плазматрона

Параметр	Анализируемое вещество*						
	LiF	KCl	KH_2PO_4	$CaCO_3$ $SrCO_3$ $BaCO_3$	Al_2O_3	Y-ВТСП Bi-ВТСП	Nd-ВТСП
Сила тока дуги, А	70	70	75	75	75	75	75
Расход аргона для образования плазмы, л/мин	3.0	3.2	3.4	3.2	3.2	1.7	1.7
Расход аргона для распыления порошка, л/мин	0.8	0.8	1.8	1.6	1.8	1.7	1.7
Масса порошка, распыляемого для получения одного спектра, мг	50	50	75	25	75	25	25
Расстояние фотографируемой зоны факела от области слияния плазменных струй, мм	1...3	1...3	6...8	5...7	6...8	6...7	7...9
Фотографируемая область спектра, нм	250...330					225...325	265...365

*Y–ВТСП–$YBa_2Cu_3O_x$; Bi–ВТСП–$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$; Nd–ВТСП–$Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$

лой массы (до 50 мг), например, ВТСП материалы в виде керамики или монокристаллов, представленные в той же таблице. Благодаря высокой температуре (8000...11000 К) и «стерильности» плазматронного источника (атмосфера чистого аргона, отсутствие графитовых электродов) с его помощью удаётся получить низкие пределы определения элементов, особенно труднолетучих (Ti, V, Mo) и распространённых (Ca, Al, Si): для указанной группы элементов значения C_{lim} уменьшаются в 5...30 раз по сравнению с анализом в дуге переменного тока (табл. 4.2). Однако для легколетучих элементов (Bi, Pb, Sn, Zn) высокотемпературное плазматронное возбуждение малоэффективно. Использование плазматрона позволяет повысить воспроизводимость результатов определений: для содержаний $\cong 5C_{lim}$ значения S_r составляют 0.03...0.06, тогда как в случае использования дуговых источников указанные погрешности приблизительно вдвое выше.

Сочетание предварительного концентрирования определяемых микропримесей с последующим атомно-эмиссионным спектрографическим анализом концентрата на графитовом порошке с возбуждением спектров двухструйным дуговым плазматроном позволяет определять в ФМ до 30 примесей с пределами обнаружения $10^{-7}...10^{-6}$ мас.% [25].

4.3. Получение градуировочных образцов для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых солей путём быстрой кристаллизации солевого расплава

Способы получения градуировочных образцов, предусматривающие дозирование в порошковую матрицу известных количеств определяемого элемента с последующим тщательным перемешиванием, являются традиционными для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа кристаллических материалов (без их переведения в раствор). Во многих случаях, однако, такие приёмы неприменимы из-за особенностей анализируемых веществ, например, сильной гигроскопичности (иодид натрия) или пластичности (иодид цезия, хлорид

серебра). Кроме того, при использовании традиционных приёмов не всегда удаётся избежать значимых систематических погрешностей, обусловленных различием физико-химических свойств градуировочных и анализируемых образцов. Мы показали, что градуировочные образцы некоторых веществ можно получать путём быстрой кристаллизации солевого расплава [26]. Примером предложенной процедуры служит изготовление градуировочных образцов для спектрографического определения кремния в иодиде цезия.

В цилиндрические пробирки из стеклоуглерода помещали иодид цезия и различные объёмы стандартного раствора определяемого элемента. После осторожного высушивания проб пробирки помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали, нагревали в печи сопротивления выше температуры плавления соли (~ 700 °С) и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Затем извлекали каждую ампулу из печи и тотчас охлаждали её струёй холодной воды. Полученные слитки использовали в качестве градуировочных образцов, послойно соскабливая материал со слитков хирургическим скальпелем.

Основное требование к полученным образцам состоит в равномерности распределения микрокомпонента по их объёму. Очевидно, получаемое распределение вдоль нормалей к поверхности слитка можно описать при помощи теории сегрегации примесей при направленной кристаллизации вещества. Если слитки делить на части вдоль поверхностей, совпадающих с последовательными положениями фронта кристаллизации, то в пределах каждого слоя содержание примеси можно считать постоянным, если массовая доля этого слоя $\Delta g_i \ll 1$ (практически, если $\Delta g_i < 3 \cdot 10^{-2}$). Используя понятие характеристического коэффициента распределения (см. раздел 3.3), нетрудно показать, что средняя концентрация микрокомпонента в j-том слое может быть вычислена из уравнения:

$$C_j = C_0 \Delta g_j^{-1} \left[\left(1 - \sum_{i=1}^{j-1} \Delta g_i \right)^{k_L} - \left(1 - \sum_{i=1}^{j} \Delta g_i \right)^{k_L} \right], \qquad (4.1)$$

где $1 \le i \le j$ – номер слоя; $\sum_{i=1}^{j-1} \Delta g_i = 0$ при $j = 1$; C_0 – начальная (средняя) концентрация микрокомпонента в образце; k_L – характеристический коэффициент распределения, соответствующий границе раздела $(j-1)$-го и j-го слоёв.

В обычных случаях $k_L < 1$, т.е. внешние слои слитка обеднены примесью, а центральная часть обогащена ею. Расчёты показывают, что для концентраций микрокомпонента в 1-м (C_1) и 27-м (C_{27}) слоях, отвечающих неравенствам $0.95C_0 \le C_1 < 1$ и $1 < C_{27} \le 1.05C_0$, при $\Delta g_i \sim 3 \cdot 10^{-2}$ характеристический коэффициент распределения k_L должен быть не меньше 0.95. В этом случае концентрация примеси в первых 27 слоях (что соответствует расходу ~ 80 % слитка) может отличаться от начальной не более чем на 5 %.

Для описания зависимости характеристического коэффициента распределения от скорости кристаллизации можно применить уравнение Бартона, Прима и Слихтера (3.18). При быстром замораживании скорость кристаллизации $f \sim 0.1$ см/с. Принимая для толщины диффузионного слоя δ и коэффициента диффузии D оценки 10^{-2} см и 10^{-4} см^2/с, находим, что $k_L \ge 0.95$, если равновесный коэффициент распределения $k_0 \ge 8 \cdot 10^{-4}$. Последнее условие для большинства солей выполняется [27], и, следовательно, такой приём должен давать практически однородные слитки, пригодные для использования в качестве градуировочных образцов. Равновесный коэффициент распределения для кремния в иодиде цезия значительно превышает критическое значение $8 \cdot 10^{-4}$, поскольку при $f = 1 \cdot 10^{-4}$ см/с $k_L \approx 0.5$. Следовательно, в данных условиях распределение примеси по слитку является практически однородным. Этот вывод подтвердили результаты проверки однородности слитков и различий между ними (по содержанию кремния) при помощи дисперсионного анализа с двухступенчатой классификацией экспериментальных данных [26].

Изготовленные описанным способом градуировочные образцы использовались для определения примеси кремния в иодиде цезия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в дуге переменного тока.

4.4. Анализ функциональных материалов с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой

Индуктивно-связанная плазма (inductive couple plasma, ICP) — высокочастотный безэлектродный индукционный разряд в аргоне, отличающийся хорошей временной стабильностью и высокой температурой (≈ 10000 К), что обеспечивает эффективную атомизацию и возбуждение атомов анализируемого вещества, поступающего в источник возбуждения в виде аэрозоля (твёрдые вещества перед проведением анализа переводят в раствор) [28]. Наряду с возбуждёнными атомами в индуктивно-связанной плазме присутствуют возбуждённые ионы определяемых элементов. Этот метод дает возможность одновременно определять большое число элементов с низкими пределами определения (10^{-3}...100 мкг/л) и широким диапазоном определяемых концентраций (до 10 г/л), он отличается экспрессностью и хорошей воспроизводимостью результатов анализа (s_r = 0.001...0.1).

В атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) основными параметрами, определяющими значения аналитических сигналов и сигналов фона, являются мощность плазмы, давление потока газа-носителя и скорость подачи раствора в распылитель. Для оптимизации условий анализа с применением ICP-AES К.Н.Беликов изучил [29] зависимости отношения сигнал/фон от первых двух параметров. Из результатов, представленных на рис. 4.4, можно видеть, что максимальным отношениям сигнал/фон для разных элементов соответствуют разные соотношения изученных параметров. Для снижения пределов определения без заметного увеличения длительности анализа предложено группировать определяемые элементы с учётом найденных соотношений. Рассмотрение особенностей применения метода добавок в ICP-AES привело к выводу о том, что для минимизации погрешностей определения целесообразно вводить большие добавки, не выходящие за диапазон линейности градуировочной зависимости.

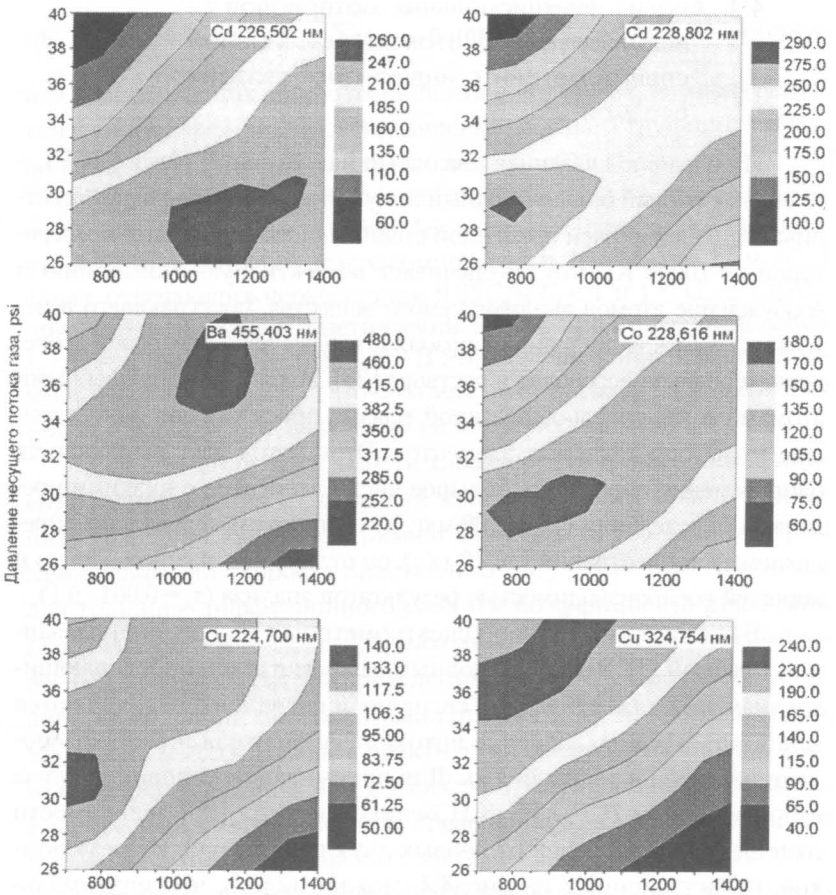


Рис. 4.4. Зависимость отношения сигнал/фон от давления потока газа-носителя и мощности плазмы при фиксированной скорости (1.8 мл/мин) подачи раствора в распылитель.

Давление выражено в единицах psi (фунт/кв. дюйм). Водный раствор содержал по 10 мг/л каждого из исследуемых элементов; рядом с символами определяемых элементов приведены используемые аналитические линии

Метод ICP-AES применен нами для определения микропримесей, легирующих добавок и основных компонентов в ряде материалов (табл. 4.4). При определении основных компонентов для построения градуировочных зависимостей применяли метод внешнего стандарта с использованием искусственных смесей определяемых элементов. Определение содержаний микропримесей и легирующих элементов проводили по методу стандартных добавок. Оптимизация условий измерений на основании изложенных выше принципов позволила исключить взаимное влияние определяемых элементов и минимизировать матричные эффекты. Разработанные методики отличаются отсутствием значимых систематических погрешностей и достаточно низким уровнем погрешностей воспроизводимости (при определении элементов основы и легирующих добавок $S_r \le 0.01$). Пределы определения (C_{lim}) различны для разных элементов и матриц: для большинства примесей в неорганических функциональных материалах они лежат в диапазоне $5\cdot10^{-6}...1\cdot10^{-5}$ мас.%, но для примеси свинца C_{lim} на порядок выше.

Возможности и методические особенности ICP-AES иллюстрирует его применение для анализа сырья и монокристаллов теллурида кадмия-цинка [30]. Анализ выполняли на сканирующем атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Trace Scan Advantage фирмы Thermo Jarrall Ash, США. Спектрометр имеет следующие характеристики.

Источник возбуждения и система подачи пробы: ВЧ-генератор, 2 кВт, 27.12 МГц, аргоновая плазма; мощность плазмы: 750, 950, 1150, 1350, 1550, 1750 Вт; основной поток аргона: 14 л/мин; вспомогательный поток аргона: 0...1,5 л/мин; давление аргона в распылителе: 0...45 psi (фунт/кв. дюйм); скорость подачи раствора: 0...2.5 мл/мин.

Оптическая система: термостатирование, продувка аргоном; 0.5 м монохроматор Эберта (2400 и 1200 штр./мм); оптический диапазон: 160...850 нм; спектральное разрешение: 0.036 нм.

Таблица 4.4. Метрологические характеристики методик анализа ФМ с использованием ICP-AES

Объект анализа	Определяемые компоненты	C_{lim} или диапазон определяемых содержаний, мас. %	S_r (для содержаний $\approx 5C_{lim}$)
Сложные гранаты; $Li_6Gd(BO_3)_3$	элементы основы		0.007
Борид туллия	элементы основы		0.007
Фторид лития-бария	Mg*	$1\cdot10^{-4}...2\cdot10^{-1}$	0.01
	Ti*	$5\cdot10^{-4}...5\cdot10^{-1}$	0.01
	Mg, Mn**	$1\cdot10^{-5}$	0.01...0.1
	Sr**	$2\cdot10^{-4}$	
	Pb**	$1\cdot10^{-3}$	
Дигидрофосфат калия**	Mg, Ba, Mn, Ni, Cu	$5\cdot10^{-6}$	0.06...0.3
	Ca, Fe	$1\cdot10^{-5}$	
	Al, Cr, Si	$5\cdot10^{-5}$	
	Pb	$1\cdot10^{-4}$	
CdZnTe**	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Ti, V	$2\cdot10^{-5}...5\cdot10^{-4}$	0.007...0.09
Монокристаллы KCl (метод Киропулоса)**	Pt	$1\cdot10^{-4}$	0.05
Диоксид и сульфат марганца**	Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn	$1\cdot10^{-5}... 2\cdot10^{-4}$	0.08...0.1
Медно-серебряный сплав	Элементы основы		< 0.01

*Легирующие добавки

** Определение микропримесей

Сырьё и кристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ обрабатывали концентрированной HNO_3 до образования оксида теллура (IV), который переводили в раствор концентрированной HCl. Поскольку используемый для анализа концентрированный солевой раствор создавал значительный матричный эффект, а подбор стандартных образцов состава был невозможен из-за непостоянства состава кристаллов, в которых содержание Zn менялось в пределах 3...8 мас.%, для определения микропримесей использовали метод стандартных добавок [29]. Некоторые характеристики предложенной методики представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. Характеристики методики анализа теллурида кадмия-цинка при помощи ICP-AES

Элемент	Линия, нм	Условия возбуждения		C_{lim}, мас.%		S_r (для содержаний $5C_{lim}...50C_{lim}$)
		Мощность плазмы, Вт	Давление потока газа-носителя, psi	Сырьё	Монокристалл	
Al	396.152	1150	32	$<2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	0.004...0.03
Ca	393.366	1150	30	$<5\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	0.008...0.02
Co	237.862	1350	30	$<5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.003...0.04
Cr	283.258	1150	32	$5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.008...0.03
Cu	324.754	1350	32	$<2\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-5}$	0.03...0.04
Fe	259.940	1350	30	$2\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	0.004...0.02
Mg	279.553	1350	30	$<1\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-5}$	0.003...0.01
Na	589.592	1150	30	$5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.01...0.02
Ni	231.604	1350	32	$<5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.004...0.06
Pb	220.353	1350	30	$<5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.02...0.09
Si	212.412	950	30	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	0.02...0.08
Ti	334.941	1350	30	$5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.005...0.03
V	310.230	1150	30	$5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	0.001...0.007

В тех случаях, когда предельные возможности метода ICP-AES отстают от требований технологии ФМ, его желательно сочетать с предварительным концентрированием определяемых микрокомпонентов. Для этого наиболее пригодны спектрометры с полихроматорами, позволяющие проводить одновременные многоэлементные определения из проб малого объема (до 0.02 мл). Более распространенные приборы со сканирующими монохроматорами не только менее производительны, но и требуют для определения большого числа элементов значительных объемов анализируемого раствора (около 2 мл на каждый определяемый элемент). Фактически это означает, что для многоэлементного анализа концентратов их приходится сильно разбавлять, что снижает эффективность предварительного концентрирования. Ситуацию можно улучшить, используя систему рециркуляции раствора, если при этом исключить возможное загрязнение проб определяемыми элементами. Независимо от типа применяемых анализаторов концентрация растворенных солей в исследуемых растворах, как правило, не должна превышать 50 г/л. При более высоких концентрациях солей может забиваться тонкая (1.8 мм) центральная трубка горелки; это ограничивает возможности определения низких содержаний микропримесей при прямом анализе материалов методом ICP-AES. Приходится считаться и с такими ограничениями метода, как необходимость переведения образцов в раствор, дрейф факела, присутствие в плазме капелек аэрозоля и твердых включений. Сказанное служит подтверждением известного вывода о том, что ни один, даже самый универсальный и производительный метод анализа не лишён недостатков и ограничений; большинство возникающих аналитических задач удаётся решать только при помощи комплекса взаимодополняющих методов.

4.5. Локальный анализ монокристаллов с лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров

Применение лазера для испарения и атомизации вещества, а также возбуждения оптических эмиссионных спектров позволяет производить локальный анализ монолитных неметаллических материалов [31, 32]. Этот метод был применён в Институте монокристаллов для изучения распределения активирующих добавок в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl, CsI : Tl и CsI : Na без разрушения анализируемых образцов [33, 34]. Метод характеризуется линейным разрешением 100...250 мкм и диапазоном определяемых содержаний 10^{-3}...10^{-1} мас.%. Излучение лазера на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, работающего в импульсном режиме с модуляцией добротности, фокусировали на поверхность исследуемого монокристалла в виде светового пятна диаметром 25...30 мкм. Длина волны излучения — 1.06 мкм, энергия ≈ 0.04 Дж, частота следования импульсов — от 12.5 до 50 Гц. С помощью специальной оптической приставки лазерное излучение фокусировали на выбранный участок монокристалла. Образующийся в результате испарения вещества плазменный факел фотографировали спектрографом средней дисперсии (ИСП-30). Расстояние от факела до щели спектрографа составляло 10 см. Спектры фотографировали в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Для определения 0.02...0.2 мас.% таллия использовали атомные линии 377.57 или 351.9 нм, для определения 0.001...0.02 мас.% натрия — атомную линию 588.99 нм. Внутренним стандартом служил фон вблизи этих линий.

Воздействие лазерного излучения на сравнительно легкоплавкие монокристаллы иодидов щелочных металлов вызывает активный выброс вещества и его испарение. Выброс более тугоплавких веществ с поверхности исследуемых образцов недостаточен для получения измеряемых аналитических сигналов — и это является одним из существенных ограничений при использовании указанного источника возбуждения эмиссионных спектров.

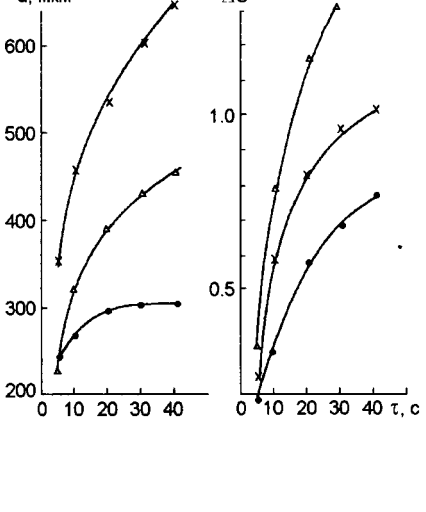


Рис. 4.5. Зависимость диаметра лунки, $d(a)$ и разности почернений линии и фона, $\Delta S(б)$ от экспозиции, τ. Частота следования импульсов 25 Гц; *1* – NaI:Tl, *2* – CsI:Tl, *3* – CsI:Na

В случае анализа иодидов высота факела лазерной плазмы составляет около 3 мм. Получаемые спектры имеют интенсивные атомные и ионные линии, а также сплошной фон, более интенсивный в области длин волн > 350 нм. Максимальное почернение для указанных выше атомных линий таллия и натрия, а также атомных линий цезия 455.5 и 460.3 нм наблюдается в центре факела; для ионных линий цезия 427.7 и 460.4 нм, а также фона спектра максимальное почернение наблюдается ближе к поверхности образца. Диаметр и глубина лунки, образующейся на поверхности исследуемого монокристалла, зависят от природы монокристалла, времени воздействия и остроты фокусировки лазерного излучения (рис. 4.5). После 750 лазерных импульсов глубина лунки на поверхности монокристалла CsI : Tl составила 1.5...2 мм, диаметр – 0.4 мм.

Градуировочными образцами служили специально выбранные монокристаллы с линейными размерами 15×15×5 мм, равномерным распределением активатора и известным его содержанием, установленным независимым прецизионным методом [35, 36]. Характерные градуировочные графики в координатах: разность по-

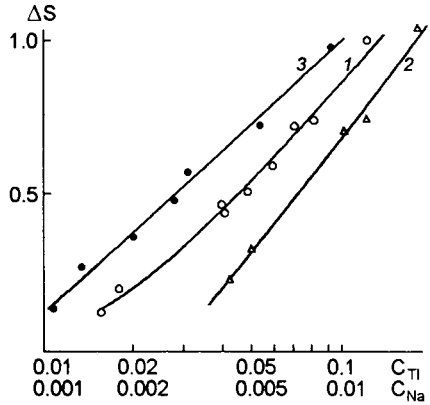


Рис. 4.6. Характерные градуировочные графики для определения таллия (*1*, *2*) и натрия (*3*) в монокристаллах NaI:Tl (*1*), CsI:Tl (*2*), CsI:Na (*3*). *C* — содержание определяемого элемента (мас.%)

чернений линии и фона (ΔS) — логарифм массовой доли определяемого элемента в монокристалле (*C*, %) представлены на рис. 4.6.

Правильность результатов локального анализа монокристаллов с лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров подтверждают сравнение этих результатов [33] (рис. 4.7, табл. 4.6) с данными независимых методов анализа [35, 36]. Воспроизводимость результатов лазерного атомно-эмис-

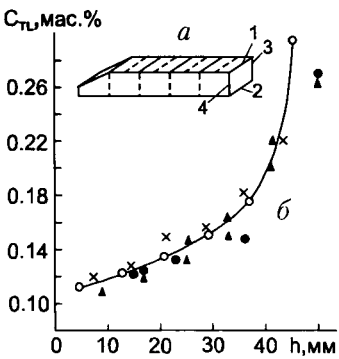


Рис. 4.7. Сравнение результатов определения таллия в монокристаллах CsI:Tl лазерным атомно-эмиссионным и полярографическим методами: *а*) схема деления монокристалла на части; *б*) результаты анализа ●×▲ результаты локального определения таллия вблизи внешней (*1*), внутренней (*2*) и боковых (*3*, *4*) поверхностей кристалла лазерным атомно-эмиссионным методом; ○ результаты определения среднего содержания таллия в данном участке монокристалла полярографическим методом

Таблица 4.6. Сравнение результатов определения активирующих добавок в сцинтилляционных монокристаллах лазерным атомно-эмиссионным и альтернативными метолами анализа

Результаты определения Tl (мас.%×10^{-2}) в монокристаллах NaI:Tl		Результаты определения Na (мас.%×10^{-3}) в монокристаллах CsI:Na	
Лазерный атомно-эмиссионный метод (±0.2)*	Полярография (±0.1)****	Лазерный атомно-эмиссионный метод (±0.2)*	Эмиссионная фотометрия пламени (±0.1)****
4.1*	5.0	1.4	1.2
5.2**	4.7	1.8	1.8
5.5*	5.9	2.2	2.0
5.5***	6.3	2.8	3.2
5.8***	5.6	5.0	4.0
6.4*	6.3	16.0	18.0
7.2**	7.3		

*На внешней поверхности кристалла

** На внутренней поверхности кристалла

*** На боковой поверхности кристалла

**** Среднее содержание, найденное на данном участке кристалла

сионного метода характеризуется значениями S_r 0.07...0.08 (определение $1\cdot10^{-2}$...$1\cdot10^{-1}$ мас.% таллия в монокристаллах NaI : Tl), 0.04...0.11 (определение $4\cdot10^{-2}$...$4\cdot10^{-1}$ мас.% таллия в монокристаллах CsI : Tl) и 0.08...0.18 (определение $1\cdot10^{-3}$...$1.6\cdot10^{-2}$ мас.% натрия в монокристаллах CsI : Na).

Локальный анализ монокристаллов с лазерным источником возбуждения более чем на порядок уступает по своему линейному разрешению методу электронно-зондового рентгеновского микроанализа (разд. 5.2) и поэтому его нельзя использовать для изучения колебаний содержания активатора в кристалле на микро-

уровне. Но в отсутствие таких колебаний этот метод дает возможность исследовать распределение активирующей добавки в монокристалле, обусловленное сегрегацией активатора в соответствии с его коэффициентом распределения в системе расплав-кристалл. Преимуществами лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии являются экспрессность, выполнение измерений при атмосферном давлении и получение информации о содержании активатора на глубине 1...2 мм от поверхности исследуемого объекта, а не только на поверхности кристалла, как при использовании электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Очевидно, поэтому результаты лазерного атомно-эмиссионного определения таллия на разных поверхностях монокристалла CsI : Tl (рис. 4.7, табл. 4.6) практически совпадают между собой.

4.6. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Атомно-эмиссионная фотометрия пламени (АЭФП) незаменима при определении в ФМ щелочных металлов (примесей и элементов основы), которые определяют по атомным (чаще всего резонансным) линиям этих элементов. Указанный метод используют также для определения малых содержаний магния и щелочноземельных металлов, причём магний, кальций и стронций определяют по атомным линиям или молекулярным полосам их оксидов, а барий – обычно по ионной линии, поскольку атомная линия бария совпадает с пиком молекулярной полосы оксида кальция (для определения примеси магния предпочтителен более чувствительный метод атомно-абсорбционной спектрометрии, описанный в разд. 4.7). Реже метод АЭФМ используется для определения других элементов ввиду наличия более чувствительных альтернативных методов анализа. АЭФП является многоэлементным методом анализа, хотя по числу одновременно определяемых элементов заметно уступает другим вариантам атомно-эмиссионной спектрометрии.

Первой стадией такого анализа является переведение вещества в раствор. Поэтому наибольшее развитие получили эмисси-

онные пламеннофотометрические методы анализа водорастворимых веществ, например, галогенидов щелочных металлов [36]. Указанные вещества анализируют из растворов с концентрацией соли 50 г/л (NaI), 20 г/л (NaCl, CsI), 5 г/л (KCl, KBr, KI), причём основа выполняет роль ионизационного буфера, что обеспечивает низкие пределы определения примесей и легирующих добавок посторонних щелочных металлов – Li, Na, K, Rb и Cs (10^{-5}...10^{-4} мас.%). Установлено, что одновременное присутствие в NaI, CsI и NaCl от $2\cdot10^{-4}$ до $2\cdot10^{-2}$ мас.% калия и рубидия не влияет на правильность определения каждого из этих элементов. Если возникает необходимость определять менее $1\cdot10^{-3}$ мас.% рубидия в образцах, содержащих более $2\cdot10^{-2}$ мас.% калия, необходимо обеспечить одинаковые содержания калия в анализируемых и градуировочных образцах. Обнаружено заметное влияние аниона основы на эмиссионное пламеннофотометрическое определение примеси калия в солях натрия [37], в связи с чем для каждой анализируемой соли рекомендуется строить свой градуировочный график.

Перед проведением анализа методом АЭФП малорастворимые фториды лития, магния и кальция растворяли в растворе, содержащем борную и хлороводородную кислоты [38], простые и сложные оксиды переводили в раствор при помощи конденсированной фосфорной кислоты [20, 39...42]. (см. разд. 2.2). Ниобат лития сплавляли с пиросульфатом калия, плав растворяли в конц. H_2SO_4 и после разбавления водой стабилизировали раствор щавелевой кислотой [43]. Пределы определения микрокомпонентов в малорастворимых веществах методом АЭФП составляют от $2\cdot10^{-4}$ до $5\cdot10^{-4}$ мас.%.

При определении щелочных металлов, имеющих низкую энергию возбуждения, используют пламёна с температурой 2300...2500 К (пропан-бутан – оксид диазота, ацетилен – воздух), другие определяемые элементы возбуждают в более горячем (2700...3100 К) пламени ацетилен – оксид диазота [20, 39, 40, 41, 44, 45, 46]. Для

Таблица 4.7. Оптимальные условия определения элементов в фосфорнокислых растворах методом АЭФП

Определяемый элемент	Пламя	Расход газа, л/ч		Высота внутреннего конуса пламени, мм	Фотометрируемая зона, мм
		восстановителя	окислителя		
Li, Na, K, Rb, Cs	Ацетилен–воздух, пропан-бутан–оксид диазота	95	620	3	6...9
Ca	Ацетилен–оксид диазота	425	580	1...2	5...6
Sr	Ацетилен–оксид диазота	440	580	2	5...6
Ba	Ацетилен–оксид диазота	460	580	4	5...6
Al	Ацетилен–оксид диазота	490	560	5...10	9

определения щелочных металлов используют и более низкотемпературное пламя – пропан-бутан–воздух (2000–2200 К) [36, 42].

Оптимальные условия определения различных элементов в фосфорнокислых растворах методом АЭФП [46] представлены в табл. 4.7. При проведении измерений для каждой системы нужно использовать оптимальную зону пламени. Например, в случае анализа вольфрамата кадмия [20] аналитические сигналы для примесей кальция, стронция и бария максимальны в верхней, более горячей зоне.

Гасящее действие фосфатов и других компонентов многокомпонентных растворов в значительной мере устраняется в присутствии атомов легкоионизируемых элементов (K, Na, Sr, Ga). Наиболее удобным ионизационным буфером, обеспечивающим увеличение аналитических сигналов, является хлорид натрия (5...10 мг/мл) [20, 40]. Влияние сопутствующих элементов осно-

вы (особенно магния) на определение алюминия методом АЭФП в алюмомагниевой шпинели и иттрий-алюминиевом гранате удаётся полностью устранить введением спектрохимического буфера — $La(NO_3)_3$; концентрация La(III) должна быть ≥ 0.1 г/л, раствор должен содержать также не менее 1.4 моль/л HNO_3.

Наряду с атомно-эмиссионным пламенно-фотометрическим определением примесей щелочных и щелочноземельных металлов в ФМ (галогениды щелочных металлов [36], фторид магния [38], β-глинозём [39, 42], фосфорная кислота [44], вольфраматы кадмия и калия-гадолиния [20, 40], сапфир, корунд, иттрий-алюминиевый и галлий-скандий-гадолиниевый гранаты, титанат стронция [40]) этот метод нашёл применение для определения легирующей добавки неодима в иттрий-алюминиевом гранате [40] и некоторых элементов основы: лития в ниобате лития [43], алюминия в иттрий-алюминиевом гранате и алюмомагниевой шпинели [41], лития, калия и цезия в эвтектических смесях для аккумуляторов LiCl–KCl и LiCl–KCl–CsI [45].

4.7. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) относится к числу наиболее чувствительных и селективных методов элементного анализа неорганических веществ. Она широко применяется для определения микропримесей и легирующих добавок в ФМ, несмотря на то, что доступные варианты этого метода являются одноэлементными, т.к. для каждого определяемого элемента в спектрометре нужно устанавливать свой источник света — лампу с полым катодом или высокочастотную безэлектродную лампу. Для атомизации вещества в ААС используют пламёна (такие же, как в методе АЭФП), а также непламенные атомизаторы, прежде всего, электротермические. В обоих случаях атомная плазма большинства элементов содержит значительно больше невозбуждённых атомов, способных поглощать свет монохроматического источника, чем атомов, возбуждённых термическим путём и

излучающих световые кванты. Это обстоятельство и определяет универсальность метода атомно-абсорбционной спектрометрии по отношению к большинству элементов Периодической системы, для которых созданы подходящие источники света. В ААС исследуемое вещество атомизируют, распыляя его раствор в пламя горелки или испаряя сухой остаток раствора в печи сопротивления. Из водорастворимых веществ предложены методики атомно-абсорбционного анализа галогенидов щелочных металлов [47, 48] и иодида кальция [49]. Наиболее эффективным способом переведения в раствор простых и сложных оксидов является фосфорнокислое разложение, рассмотренное в разд. 2.2 и 4.6.

Из числа элементов, определяемых атомно-абсорбционной спектрометрией пламени (ААСП), наиболее подробно исследованы возможности определения в ФМ магния как примеси [20, 40, 44, 47, 48, 49] и элемента основы [41]. Наилучшие результаты даёт применение пламени ацетилен – оксид диазота и пропан-бутан – оксид диазота. Пределы определения Mg в различных материалах находятся в интервале от $6 \cdot 10^{-6}$ мас.% (в фосфорной кислоте [44]) до $1 \cdot 10^{-4}$ мас.% (в вольфрамате кадмия [20, 40]). Как и в случае применения АЭФП, в методе ААСП необходимо учитывать зависимость аналитического сигнала от высоты фотометрируемой зоны пламени [20]. В некоторых системах наблюдается взаимное влияние определяемых элементов. При определении Mg в галогенидах щелочных металлов влияние Ca устраняют, создавая в растворах избыток (20 мкг/мл) этого элемента [48]. Влияние Na, K и Ca на определение Mg в фосфорнокислых растворах вольфрамата кадмия элиминируют, прибавляя значительный избыток NaCl или KCl [20]. При установлении стехиометрического состава алюмомагниевой шпинели алюминий оказывает гасящее влияние на атомную абсорбцию магния; эту помеху в пламёнах ацетилен – оксид диазота или пропан-бутан – оксид диазота удаётся полностью устранить введением 0.1 г/л La(III) (в виде нитрата лантана) с одновременным подкислением раствора азотной кислотой (до концентрации 1.4 моль/л) [41].

Кроме Mg, метод ААСП был применён для определения легирующих добавок Fe, Ni, Co, V, Ti в корунде и Ti в галлий-скандий-гадолиниевом гранате (10^{-3}...2 мас.%) [40], Ag в сверхпроводящей керамике — купрате иттрия-бария, легированном серебром (1...20 мас.%) [50], Na и K в иодиде кальция ($C_{lim} \approx 10^{-4}$ мас.%) [49]. Из элементов основы этим методом определяли Al в алюмомагниевой шпинели, а также Al и Y в иттрий-алюминиевом гранате [41]. Случайные погрешности результатов определения легирующих добавок характеризуются значениями $S_r \approx 0.03...0.08$. Результаты определения ионного серебра в купрате иттрия-бария при помощи ААСП и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (гл. 5), а также Al в алюмомагниевой шпинели и иттрий-алюминиевом гранате с использованием ААСП и АЭФП хорошо согласуются между собой, а значения S_r сравниваемых методов различаются незначимо. Хорошо согласуются между собой также результаты определения элементов основы алюмомагниевой шпинели и иттрий-алюминиевого граната при помощи ААСП и титриметрии. Применение ААСП для определения примесей Na и K в иодиде кальция обусловлено тем, что в данном случае АЭФП неприменима из-за больших оптических помех, вызванных излучением основы.

Использование электротермического графитового атомизатора, впервые предложенного Б.В. Львовым, позволяет существенно снизить не только абсолютные, но и относительные пределы определения элементов, несмотря на то, что в графитовую печь вводят лишь небольшой объём исследуемого раствора (50...100 мкл). Это объясняется наличием такого сильного восстановителя, как углерод при высокой температуре (у стенок трубки она достигает 3000 К, что сравнимо с температурой самых горячих пламён), локализацией и длительным пребыванием атомов определяемого элемента в небольшом объёме печи, инертной атмосферой, создаваемой потоком аргона, а также тем, что свет от раскалённых стенок печи не попадает на входную щель монохроматора.

Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией проб (ААС-ЭТА) была применена в Институте монокристаллов для определения примесей Fe, Ni и Cr в монокристал-

лах корунда, а также оксиде алюминия и алюмоаммонийных квасцах, используемых в качестве сырья при получении указанных монокристаллов [51], Sr и Ba в фосфорной кислоте [44], Al, Fe и Si в дигидрофосфате калия [52], Si в монокристаллах на основе галогенидов щелочных металлов [53]. Пределы определения Fe, Sr и Ba — $n \cdot 10^{-6}$ мас.%, остальных элементов — $n \cdot 10^{-5}$ мас.%. На примере определения Sr и Ba в фосфорной кислоте [44] можно видеть, что значения C_{lim} при использовании ААС-ЭТА существенно ниже, чем в случае применения ААФП: для Sr — $2 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%, для Ba — $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ мас.% соответственно.

В работах [44, 51] использовали графитовые атомизаторы HGA-72 спектрометра фирмы "Perkin-Elmer", в работах [52, 53] — атомизатор «Графит-2» к спектрометру «Сатурн». Порошок оксида алюминия (1 мг) вводили специальным шприцем непосредственно в танталовую лодочку, помещенную в графитовую печь. Другие анализируемые материалы вводили в атомизатор в виде растворов (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Условия введения анализируемых веществ в графитовую печь

Определяемые примеси	Анализируемое вещество	Характеристики вводимого раствора		
		Концентрация, г/л	Объём, мкл	Локализация
Fe, Ni, Cr	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	50	1	стенка печи
Sr, Ba	H_3PO_4	100	50	стенка печи
Al, Fe, Si	KH_2PO_4	20	10	стенка печи (Al, Si); графитовая платформа (Fe)
Si	CsI, KCl	50 (CsI), 20 (KCl)	20	стенка печи

Анализ растворов включал стадии высушивания, предварительного нагрева (озоления) сухого остатка, атомизации и, наконец, обжига графитовой трубки с целью её очистки [44, 51, 52, 53]. Например, при определении Si в галогенидах щелочных металлов [53] процедура состояла из следующих операций: сушка – 80 °С, 20 с и 160 °С, 20 с; озоление – 950 °С, 60 с (CsI) или 900 °С, 60 с (KCl); атомизация – 2400 °С, 5 с; очистка печи – 2800 °С, 2 с. Порошок оксида алюминия сразу подвергали атомизации (2200 °С, 8 с при определении Fe; 2660 °С, 8 с при определении Ni или Cr), а затем выжигали остатки основы (2660 °С, 5 с) [51].

При использовании графитовых атомизаторов приходится считаться с такими источниками погрешностей, как невоспроизводимость локализации пробы на поверхности графитовой печи, неполная атомизация соединений определяемого элемента и неселективное поглощение, искажающее аналитический сигнал. Впрочем, второй и особенно третий из упомянутых факторов относится и к пламенному варианту атомно-абсорбционной спектрометрии. Первое ограничение удаётся в значительной мере элиминировать нанесением раствора не на стенку печи, а на графитовую платформу, что снижает неизотермичность анализатора и уменьшает помехи, обусловленные сопутствующими компонентами пробы [54]. Этот приём был использован при определении Fe в дигидрофосфате калия [52]. Атомизацию соединений определяемого элемента обеспечивает использование высокотемпературных пламён (в пламенном варианте атомно-абсорбционной спектрометрии), введение в пробы модификаторов матрицы (в ААСП и ААС-ЭТА) [55], а также модификация поверхности печи соединениями карбидообразующих металлов (в ААС-ЭТА). При определении Si в KH_2PO_4 [52] в графитовую печь вводили сначала 10 мкл свежеприготовленного раствора $Ca(NO_3)_2$ (0.5 г/л), затем – 20 мкл анализируемого раствора, содержащего 20 г/л исследуемой соли и 0.02 моль/л HNO_3. В результате на поверхности печи образовывалось пиропокрытие из карбида кальция, препятствовавшее появлению карбида кремния вследствие высокотемпературного взаимо-

действия атомов этого элемента с поверхностью графитовой трубки. Кроме того, при разрушении пиропокрытия в газовой фазе появлялись атомы Ca, что обеспечивало протекание реакции

$$SiO_2 + 2Ca \rightarrow Si + 2CaO$$

Таким образом, Ca не только образовывал карбидное покрытие, но и способствовал восстановлению оксида кремния, т.е. выступал в роли химического модификатора матрицы.

При определении Si в CsI и KCl [53] для образования карбидного пиропокрытия проводили предварительную обработку поверхности печи раствором $ZrOCl_2$, содержащим 2г/л Zr(IV): трубки пропитывали этим раствором при пониженном давлении, выдерживали в сушильном шкафу при 110 °C в течение суток, а затем нагревали в атомизаторе до 2500 °C со скоростью 25 °C/с. В качестве модификатора матрицы использовали нитрат железа(III): на стенку печи наносили 10 мкл раствора этой соли с концентрацией Fe(III) 0.1 г/л и 20 мкл пробы (50 г/л CsI или 20 г/л KCl). По-видимому, образующееся в пробе Fe° катализирует реакцию восстановления SiO_2 до Si. На рис. 4.8 показано влияние предва-

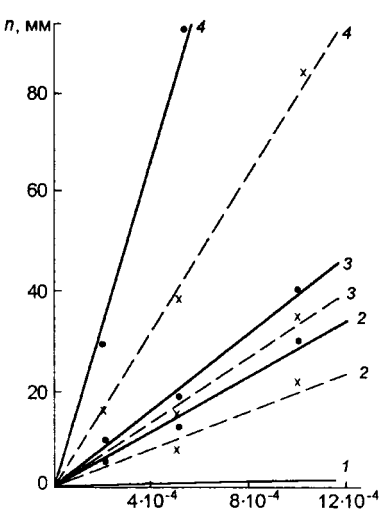


Рис. 4.8. Зависимость аналитического сигнала кремния от его содержания в растворах CsI (—•—) и KCl (– – ×– –) при использовании стандартной графитовой печи (*1*) и печи, обработанной $ZrOCl_2$ (*2, 3, 4*).
1, 2 — без модификатора матрицы; *3* — с введением в качестве модификатора матрицы $Ca(NO_3)_2$; *4* — с введением в качестве модификатора матрицы $Fe(NO_3)_2$

рительной обработки печи с образованием пиропокрытия, а также введения модификатора матрицы на аналитический сигнал Si при его определении в галогенидах щелочных металлов.

Неселективное поглощение света – основная спектральная помеха в атомно-абсорбционном анализе. Молекулы, ионы и радикалы, образующиеся при испарении и термической диссоциации анализируемых веществ, могут поглощать свет в любой области рабочего диапазона атомно-абсорбционных спектрометров. Влияние неселективного поглощения на правильность результатов следует учитывать при любых вариантах атомно-абсорбционной спектрометрии. Особенно это важно для измерений в графитовых печах, где плотность паров вещества высока из-за малого объёма печей и ограниченной диффузии паров. Для минимизации этих помех программа нагрева печи должна обеспечивать фракционное испарение легколетучей основы на стадии озоления сухого остатка или же практическое отсутствие испарения труднолетучей основы на стадии атомизации. Этот приём использован, в частности, при определении Al, Fe и Si в дигидрофосфате калия [52]: указанная соль разлагается выше 250 °C с образованием метафосфата калия, который практически полностью испаряется до стадии атомизации определяемых микрокомпонентов (рис. 4.9). Фракционная отгонка основы использована и при оп-

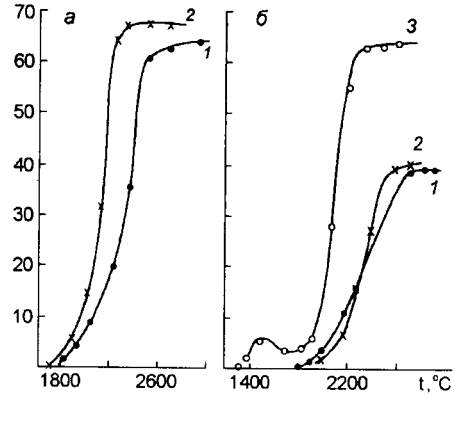


Рис. 4.9. Зависимости аналитических сигналов Al (*а*) и Si (*б*) от температуры печи на стадии атомизации: *1* – в отсутствие основы; *2* – в присутствии KH_2PO_4; *3* – в присутствии KH_2PO_4 и $Ca(NO_3)_2$

ределении Sr и Ba в орто-фосфорной кислоте [44]; испарение H_3PO_4 заканчивается при 920–930 °С, т.е. до появления в газовой фазе Sr и Ba. Определение Si в галогенидах щелочных металлов также включает стадию фракционного испарения основы [53]: хлорид калия испаряется при 900 °С, иодид цезия — при 950 °С, причём для полной отгонки этих солей стадия озоления при указанных температурах должна быть достаточно длительной — 60...70 с. В то же время фракционная отгонка основы при определении Fe, Ni и Cr в алюмоаммонийных квасцах [51] оказалась невозможной: наиболее интенсивное испарение основы происходит при температурах печи, превышающих 2000 °С, но при этом наблюдается полная потеря Fe и частичная потеря Ni и Cr.

В подобных случаях применяют различные методы коррекции фонового поглощения: используют контрольный раствор, не содержащий определяемого элемента или же градуировочный раствор, в котором это содержание определено независимым методом; измеряют сигнал на линии, близкой к аналитической, но принадлежащей другому элементу; регистрируют фоновое поглощение света от источника непрерывного спектра (дейтериевые или галогеновые лампы); используют эффект Зеемана. Преимуществом зеемановской коррекции является возможность учёта неселективного поглощения на всём спектральном диапазоне, тогда как дейтериевый корректор фона охватывает только ультрафиолетовую область (до 400 нм). Тем не менее, дейтериевый корректор удалось использовать при определении Mg в фосфорной кислоте методом ААСП [44], а также Fe и Ni в оксиде алюминия, монокристаллах сапфира и алюмоаммонийных квасцах методом ААС-ЭТА [51]. Для исключения систематической погрешности, обусловленной поглощением света основой, при определении Cr в алюмоаммонийных квасцах предложено [51] определять этот элемент в градуировочных растворах каким-либо независимым методом.

Однако все указанные приёмы имеют существенные ограничения и недостатки. Во многих случаях отсутствуют доста-

точно чистые реагенты для приготовления контрольного раствора, а также альтернативные методы определения микрокомпонента в градуировочных растворах; нет подходящей соседней линии; фоновое поглощение не полностью компенсируется автоматическими корректорами.

Предложенный Н.Н. Гребенюком более универсальный путь элиминирования неселективного поглощения основы включает предварительное измерение электронного спектра поглощения газовой фазы над исследуемым веществом при температурах, соответствующих стадии атомизации при атомно-абсорбционном анализе. Показано [55], что необходимые данные могут быть получены с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермическим атомизатором. С помощью дейтериевой лампы, а также ламп с полым катодом и высокочастотных безэлектродных ламп, входящих в комплект атомно-абсорбционного спектрометра, удаётся охватить спектральный диапазон 200...800 нм с шагом в несколько нанометров. Дополнительно можно использовать такие источники непрерывного спектра, как галогеновые и ксеноновые лампы.

На рис. 4.10 представлены спектры поглощения газовой фазы над иодидами лития, натрия, калия, цезия и фторидом кальция, измеренные с помощью атомно-абсорбционного комплекса «Сатурн» с электротермическим анализатором «Графит-2». Источником света служила встроенная дейтериевая лампа. Чтобы уравнять температуру поверхности графитовой печи и газовой фазы, использовали графитовую платформу Львова. Для предотвращения конденсации солей на торцах печи и кварцевых стёклах применяли внутренний обдув атомизатора аргоном (0.6 л/ч). Измерения проводили при температурах, обеспечивающих получение устойчивых сигналов. Соли помещали в углубление платформы, прокаливали при 300 °С (соли щелочных металлов) или 500 °С (фторид кальция) для удаления воды и летучих примесей, а затем увеличивали температуру до необходимого значения. Оптическую плотность регистрировали после установления её постоянного зна-

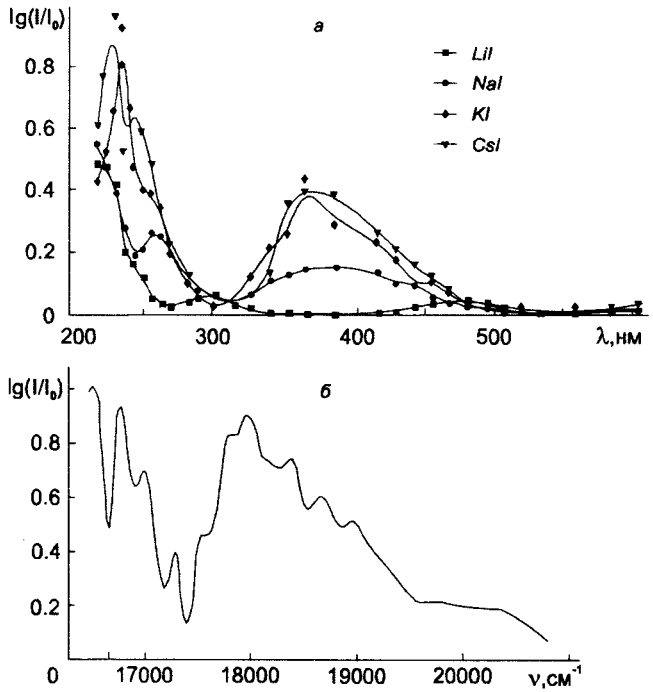


Рис. 4.10. Спектры поглощения газовой фазы над иодидами щелочных металлов при 700 °С (*а*) и фторидом кальция при 1100 °С (*б*)

ния, что свидетельствовало о стабилизации температуры печи, процессов испарения солей и удаления паров из печи. Представленные на рис. 4.10 спектры свидетельствуют о том, что при анализе указанных солей максимальное неселективное поглощение будет наблюдаться вблизи следующих длин волн (нм): NaI, KCl и CsI — 250 и 370 нм, LiI — 200 нм, CaF_2 — 600...610 и 550 нм.

Из приведенных в этой главе данных можно видеть, что атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия относятся к числу наиболее широко применяемых методов анали-

тического контроля примесного состава неорганических ФМ. Существенную роль при решении конкретной аналитической задачи играет выбор наиболее подходящего варианта указанных методов. Оптимизация условий пробоподготовки и измерения аналитического сигнала обеспечивает получение результатов анализа, не отягощённых значимыми систематическим погрешностями и имеющих приемлемый уровень случайных погрешностей.

Отметим, что эффективность атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым, плазматронным и лазерным источником удается существенно повысить в результате замены фотографической регистрации спектров фотоэлектрической и автоматизации измерения благодаря использованию управляющего компьютера [56, 57].

Литература

1. Х.И.Зильберштейн, М.П.Сёмов, О.Н.Никитина, З.Г.Фраткин. Спектральный анализ чистых веществ. Ленинград: Химия. 1971. 416с.

2. Спектроскопические методы определения следов элементов. Ред. Дж. Вайнфорднер. Москва: Мир. 1979. 494с. /Trace Analysis. Spectroscopic Methods for Elements. Edited by J.D.Winefordner. New York etc: John Wiley and Sons. 1976/

3. М.Томпсон, Д.Н.Уолш. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Москва: Недра. 1988. 288с. / M.Tompson, J.N.Walsh. A Handbook of Inductively Couples Plasma Spectrometry. Glasgo and London: Blackie and Sons. 1983/

4. Jose A.C.Broekaert. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmes. New York etc : Wiley InterScience. 2003. 359p.

5. E.H.Evans. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. Weimer, Texas: C.H.I.P.S. 1998. 193p.

6. S.J.Haswell. Atomic Absorption Spectrometry. Amsterdam: Elsevier Science. 1991. 530p.

7. А.С.Алемасова, А.Н.Рокун, И.А.Шевчук. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Севастополь-Донецк: Вебор. 2003. 328с.

8. А.Б.Бланк, Я.А.Обуховский // Физика и химия органических и неорганических материалов. Сб. научн. тр. №16. 1986. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С.56.

9. З.В.Штительман, Э.С. Золотовицкая // Физика и химия твёрдого тела. Сб. научн. тр. №10. 1983. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С.91.

10. М.З.Несанелис, Э.С.Золотовицкая, В.К.Шевченко // Заводск. лабор. 1968. Т.34, №9. С.1068.

11. М.З.Несанелис // Физика и химия кристаллов. 1977. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С. 130.

12. Э.С.Золотовицкая, А.Б.Бланк, В.П.Семиноженко, Л.В.Глушкова, В.Г.Потапова, З.В.Штительман, Л.А.Квичко, Р.Ф.Рамакаева // Журн. прикл. спектр. 1989. Т.50. №3. С. 463.

13. Э.С.Золотовицкая, А.Б.Бланк, З.В.Штительман, Е.И.Панова // Заводск. лабор. 1990. Т.56, №8. С.22.

14. О.П.Ильченко, Э.С.Золотовицкая // Высокочистые вещества. 1992. №2. С.132.

15. О.П.Ильченко, Э.С.Золотовицкая // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №6. С. 668.

16. Э.С. Золотовицкая, Л.В.Глушкова, Е.И.Панова, Р.Ф.Рамакаева, З.В.Штительман, А.Б.Бланк // Высокочистые вещества. 1994. №2. С.138.

17. М.З.Несанелис, Ю.Ф.Деркач, Э.С.Золотовицкая, Е.Д.Ковтун // Журн. прикл. спектр. 1982. Т.37. №4. С. 548.

18. Э.С.Золотовицкая, Л.В.Глушкова, Я.А.Обуховский // Выращивание монокристаллов и их свойства. Сб. научн. тр. №13. 1984. Харьков: ВНИИ монокристаллов. С. 107.

19. Э.С.Золотовицкая, Л.В.Глушкова, З.В.Штительман, Т.Н.Трубаева // Журн. прикл. спектр. 1994. Т.60. №3-4. С. 217.

20. Э.С. Золотовицкая, В.Г.Потапова, Т.В.Друзенко, З.В.Штительман // Журн. аналит. химии. 1991.Т. 46, №12. С. 2423.

21. В.С.Энгельшт, К.У. Урманбеков, Ж.Ж.Жеенбаев // Заводск. лабор. 1976. Т.42, №2. С. 174.

22. А.С.Черевко, И.Г.Юделевич, В.Г.Попова, А.П.Тагильцев // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №3, С. 426.

23. Э.С.Золотовицкая, З.В.Штительман, Л.В.Глушкова, О.П.Ильченко, А.Б.Бланк // Высокочистые вещества. 1996. №1. С.124.

24. Э.С.Золотовицкая, З.В.Штительман, Л.В.Глушкова, А.Б.Бланк // Журн. прикл. спектр. 1993. Т.59. №1-2. С. 27.

25. А.И.Сапрыкин, И.Р.Шелпакова, Т.А.Чанышева, Н.П.Заксас // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №3, С. 273.

26. А.Б.Бланк, Э.С.Золотовицкая, Л.И.Афанасиади, Е.И.Яковенко // Журн. прикл. спектр. 1974. Т.21, №3. С. 523.

27. Л.А.Нисельсон, А.Г.Ярошевский. Коэффициенты разделения (распределения) кристаллизационных методов очистки. Черноголовка: Ин-т проблем технологии микроэлектроники и высокочистых материалов. 1985. 60с.

28. Э.Г. Чудинов. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Т.2. Москва: ВИНИТИ. 1990. 254с.

29. Л.Э.Беленко, К.Н.Беликов, А.Б.Бланк, Т.В.Друзенко, С.Ю.Сумароков, Н.И.Шевцов // Всеукраинская (с международным участием) конференция по аналитической химии, посвящённая 100-летию со дня рождения профессора Н.П.Комаря. Тезисы докл. Харьков: Институт монокристаллов НАН Украины. 2000. С.71.

30. Л.Михайлова, К.Бєліков, Д.Наливайко // Вісник Львівськ. ун-ту. Серія фізична. Вип.34. 2001. С.258.

31. М.Л.Петух, В.Д.Сацункевич, А.А.Янковский // Журн. прикл. спектр. 1976. Т.25. №5. С. 786.

32. В.В.Пантелеев, В.А.Розанцев, А.А.Янковский // Журн. прикл. спектр. 1983. Т.33. №4. С. 357.

33. Э.С.Золотовицкая, В.К.Шевченко, Г.А.Бабич, Я.А.Обуховский // Монокристаллы, их получение и свойства. Сб. научн. тр. №8. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. С.128.

34. Э.С.Золотовицкая, В.К.Шевченко // Журн. прикл. спектр. 1985. Т.42, №1. С. 20.

35. Г.А.Бабич, К.Ф.Кравцова, В.А.Науменко // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов особой чистоты, Ч.2. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1971. С.192.

36. Э.С.Золотовицкая, Б.М.Фидельман, В.Г.Чепурная, Н.В.Бондарева // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов особой чистоты, Ч.2. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1971. С.3.

37. Э.С.Золотовицкая, Б.М.Фидельман, А.М.Булгакова, В.Г.Чепурная // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Москва: ИРЕА. 1966. Вып. 6(12). С.46.

38. Б.М.Фидельман, Э.С.Золотовицкая, Н.В.Бондарева // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов особой чистоты, Ч.2. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1971. С.15.

39. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, Т.В.Друзенко // Заводск. лабор. 1987. Т.53, №4. С. 33.

40. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, Т.В.Друзенко // Высокочистые вещества. 1990. №2. С.202.

41. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, Т.В.Друзенко, Т.В.Филиппович, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №5. С. 518.

42. В.Г.Потапова, Т.В.Друзенко // Выращивание, исследование и применение монокристаллов. Сб науч. тр. №15. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1985. С.113.

43. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №4. С.655.

44. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, Б.М.Фидельман, Л.В.Глушкова, Л.В.Гудзенко // Высокочистые вещества. 1988. №5. С.144.

45. Н.В.Бондарева, Э.С.Золотовицкая // Заводск. лабор. 1993. Т.59, №8. С. 24.

46. Т.В.Друзенко. Фосфорнокисле розчинення у полум'яно-спектрометричному аналізі тугоплавких оксидних матеріалів. Автореферат канд. дис. Одеса, Фіз.-хім. ін-т ім. О.В.Богатського НАН України. 1995. 18с.

47. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Чепурная, Б.М.Фидельман // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. М., ИРЕА. 1966. Вып. 16(22). С.56.

48. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Чепурная, Б.М.Фидельман // Журн. прикл. спектр. 1969. Т.11. №4. С. 596.

49. Б.М.Фидельман, Э.С.Золотовицкая // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов особой чистоты, Ч.2. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1971. С.11.

50. А.Б.Бланк, О.В.Гайдук, Т.В.Друзенко, Р.П.Панталер, В.Г.Потапова, С.Ю.Сумароков, Л.И.Филиппович, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С. 547.

51. Э.С.Золотовицкая, Б.М.Фидельман // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №8. С. 1564.

52. Э.С.Золотовицкая, В.Г.Потапова, Н.Н.Гребенюк, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №9. С. 998.

53. В.Г.Потапова, Н.Н.Гребенюк, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №8. С. 875.

54. Б.В.Львов, Л.А.Пелиева, А.И.Шарнопольский // Журн. прикл. спектр. 1977. Т.27, №3. С. 395.

55. Н.Н.Гребенюк, А.Б.Бланк // Журн. прикл. спектр. 2001. Т.68, №5. С. 654.

56. И.Р. Шелпакова, В.Г. Гаранин, В.А. Лабусов // Заводск. лабор. 1999. Т.65, №10. С. 3.

57. И.Р. Шелпакова, В.Г. Гаранин, Т.А. Чернышева // Аналитика и контроль. 1998. №1(3). С. 119.

Глава 5
Рентгеноспектральный анализ

Рентгеновская спектрометрия относится к числу многоэлементных физических методов анализа, позволяющих достаточно быстро устанавливать элементный состав исследуемого образца без его разрушения (если отсутствует радиолиз вещества под действием рентгеновского излучения). Теоретические основы и практические приложения метода изложены в ряде монографий и руководств [1...10], а также многочисленных статьях, публикуемых в специализированном журнале «X-Ray Spectrometry» и других периодических изданиях по аналитической химии («Spectrochimica Acta B. Atomic Spectroscopy», «Журнал аналитической химии», журналы «Заводская лаборатория. Диагностика матералов», «Аналитика и контроль» и др.). Специальный выпуск последнего из упомянутых журналов [11] полностью посвящен рентгеноспектральному анализу. Необходимые для использования этого метода сведения содержатся в справочных изданиях [12, 13].

5.1. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия

В рентгеноспектральном флуоресцентном анализе (рентгенофлуоресцентном анализе), РСФА, аналитическим сигналом служит характеристическое излучение элементов, входящих в состав исследуемого образца, которое возбуждается первичным излучением рентгеновской трубки. Вторичный рентгеновский спектр

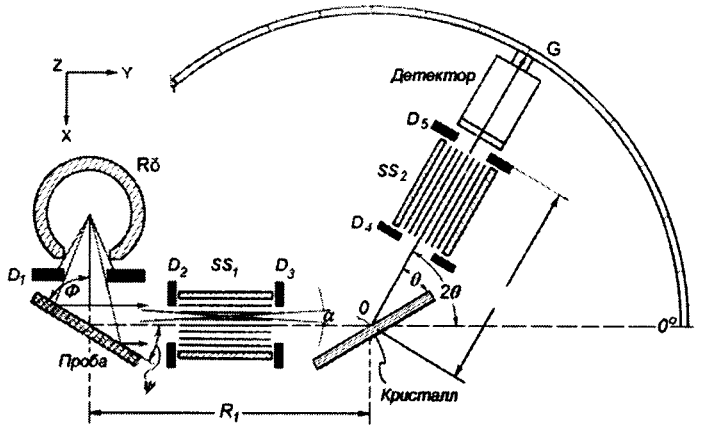


Рис. 5.1. Геометрия рентгеновского спектрометра с плоским кристаллом-анализатором. Rö – рентгеновская трубка, D – диафрагма, SS – коллиматор, G – гониометр

содержит характеристические линии определяемых и сопутствующих элементов, в том числе и элементов основы. В наиболее точном кристалл-дифракционном варианте РСФА [9, с. 211] для выделения заданной линии спектра из флуоресцентного излучения образца используется дифракция излучения на кристалле-анализаторе (рис. 5.1). Тем не менее, в общем случае зависимость аналитического сигнала от элементного состава пробы и параметров поглощения ею первичного и вторичного излучения достаточно сложна [1, с. 21]. При некоторых упрощающих предположениях интенсивность I_A спектральной линии элемента A для насыщенного, или толстого слоя образца не зависит от толщины излучателя (рис. 5.2) и описывается уравнением:

$$I_A = k\frac{C_A}{\alpha_A C_A + \alpha_S C_S}, \qquad (5.1)$$

где C_A – содержание определяемого элемента A; C_S – эффективное содержание «наполнителя», соответствующее остальным эле-

ментам пробы, α_A и α_S — параметры поглощения первичного и вторичного излучения элементом A и «наполнителем», k — коэффициент пропорциональности.

Уравнение (5.1) трудно использовать для расчёта результатов анализа многоэлементных веществ. При выполнении прецизионного анализа искомое содержание элемента обычно рассчитывают из уравнений связи в виде степенных рядов. Например, для первого элемента из трёх определяемых в данном веществе степенной ряд имеет вид:

$$C_1 = a_0 + a_1C_1 + a_{11}C_1^2 + a_{12}C_1C_2 + a_{13}C_1C_3 + \\ + a_2C_2 + a_{22}C_2^2 + a_{23}C_2C_3 + a_3C_3 + a_{33}C_3^2 + \ldots \quad (5.2)$$

На практике приходится учитывать только несколько первых членов подобного полинома, коэффициенты которых находят, используя большое число (10...20) градуировочных образцов (ГО).

Число ГО можно существенно уменьшить, если использовать метод фундаментальных параметров, различные варианты которого описаны в литературе [4, 5, 14]. До работ, выполненных в Институте монокристаллов, указанные приёмы применяли для анализа некоторых сплавов и минералов, когда не требовалась высокая точность.

В предельном случае, когда толщина излучателя настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нём первичного и вторичного излучений, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между содержанием элемента А и интенсивностью I_A:

$$I_A = k\rho C_A, \quad (5.3)$$

где ρ — плотность образца.

Таким образом, в тонком слое аналитический сигнал не зависит от присутствия сопутствующих элементов и слабо зависит от толщины образца. Однако, как видно из рис. 5.2 [9, с. 227], значение этого сигнала очень мало.

В образце промежуточной толщины (рис. 5.2), как и в тонком слое, аналитический сигнал не зависит от присутствия со-

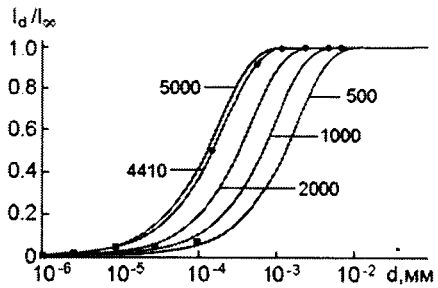


Рис. 5.2. Расчетные зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения I_d/I_∞ от толщины пробы d для разных значений параметра поглощения пробой первичного и вторичного излучения

путствующих элементов, но в отличие от последнего он пропорционален толщине образца l; для получения достоверных результатов анализа эта толщина должна быть строго постоянной:

$$I_A = k\rho l C_A . \qquad (5.4)$$

Очевидно, что в случае непосредственного рентгенофлуоресцентного анализа образца макроскопических размеров предпочтителен насыщенный слой, а тонкий и промежуточный слои целесообразно использовать, если объектом анализа является концентрат определяемых элементов, причём в последнем случае тонкий слой предпочтителен.

Изложенные положения, наряду с рассмотренными выше методами подготовки материалов к РСФА (разд. 2.3) и предварительного концентрирования определяемых микрокомпонентов (разд. 3.1 и 3.3), были использованы в Институте монокристаллов для определения элементов основы и легирующих добавок в функциональных материалах, некоторых микропримесей в этих материалах, а также связанных с их производством сточных водах и воздухе рабочей зоны.

Основные характеристики разработанных методик представлены в табл. 5.1. Наибольшее применение РСФА находит для контроля стехиометрии и определения легирующих добавок в ФМ. При определении элементов основы этот метод в ряде слу-

Таблица 5.1. Характеристики методик рентгенофлуоресцентного анализа функциональных материалов и сточных вод производств этих материалов (кристалл-дифракционный вариант РСФА для всех методик, кроме определения Zn и Se в воздухе рабочей зоны производства монокристаллов ZnSe)

Объект анализа[1)]	Определяемые элементы	Диапазон определяемых содержаний или C_{min} (C_{lim})	Пробоподготовка	Градуировочные образцы[2)]	S_r	Литература
1	2	3	4	5	6	7
$BiI_3 \cdot 2NaI \cdot H_2O$ (сцинтилляционный материал)	Bi, I[3)]	Элементы основы	Растворение в водном растворе NH_4NO_3, раствор помещают в кювету, закрытую майларовой плёнкой	Водные растворы BiI_3 и NaI	0.003...0.004	[15]
$Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_3$ (шихта для монокристаллов, применяемых в оптоэлектронике)	Ba, Sr, Nb[3)]	Элементы основы	Прессование порошка при p=const	Продукты спекания $BaCO_3$, $SrCO_3$ и Nb_2O_5	0.001...0.009	[15]
Гранаты $5Al_2O_3 \cdot 3Ln_2O_3$, где Ln – Y, Ho или Er (монокристаллы – активные элементы для ОКГ)	Al, Y, Ho, Er[3)]	Элементы основы	а) Сплавление измельчённого кристалла с флюсом $Na_2CO_3+Na_2B_4O_7$; б) Прессование до V=const	ГО получали а) сплавлением (с тем же флюсом); б) прессованием продуктов спекания смесей оксидов	0.001...0.003	[16]

Продолжение табл.5.1

1	2	3	4	5	6	7
$SrTiO_3$ (шихта для монокристаллов многофункционального применения: СВЧ- и др. области техники)	Sr, Ti[3)]	Элементы основы	Измельчённый порошок помещают в кювету, закрытую майларовой плёнкой	ГО получали твёрдофазным синтезом из $SrCO_3$ и TiO_2	0.002	[17]
Y–Ba–Cu–O, Ln–Ba–Cu–O (Ln=Eu, Gd, Ho, Er, Tm), Bi–Sr–Ca–Cu–O Tl–Ba–Ca–Cu–O (высокотемпературная сверхпроводящая керамика и исходная шихта)	Y, Ba, Cu, Ln, Bi, Sr, Ca, Tl[3)]	Элементы основы	Сплавление с $LiPO_3$ или $LiPO_3$+Li_2CO_3 с последующей шлифовкой поверхности	ГО получали сплавлением (с тем же флюсом) оксидов или карбонатов определяемых элементов с последующей шлифовкой поверхности	0.003...0.01	[18, 19][4)]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
$CdWO_4$, $PbWO_4$, $ZnWO_4$, $NaBi(WO_4)_2$ (сцинтилляционные монокристаллы и исходная шихта)	Cd, Pb, Zn, W, Bi[3)]	Элементы основы	а) Неразрушающий РСФА монокристаллов; б) Сплавление с $LiPO_3$ (анализ шихты)	а) Аттестованные участки монокристаллов (см. разд. 2.3.4); б) ГО для анализа шихты получали сплавлением (с тем же флюсом) оксидов или карбонатов определяемых элементов	0.0004...0.0009	[22]
$YAlO_3$:Nd, $Y_3Al_5O_{12}$:Nd (шихта для монокристаллов – активных элементов ОКГ)	Nd	C_{min} $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% (линия $NdL_{\alpha 1}$) и $8 \cdot 10^{-3}$ мас.% (NdK_α)	Прессование до V=const	ГО получали прессованием до V=const продуктов твёрдофазного синтеза вещества из Y_2O_3, Al_2O_3 и Nd_2O_3	0.004 (NdK_α) и 0.01 ($NdL_{\alpha 1}$) для $2 \cdot 10^{-1}$ мас.% Nd	[15, 23]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3, $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (монокристаллы корунда, легированные Cr, Y или Mo, и исходное сырье)	Cr, Y, Mo	от $2 \cdot 10^{-3}$ до 1 мас.% (Cr), от $2 \cdot 10^{-4}$ до 1 мас.% (Y, Mo)	Прессование до V=const	ГО получали прессованием до V=const смесей измельчённых монокристаллов или порошков анализируемых материалов и оксидов определяемых элементов	0.04...0.06 для $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% Y и Mo	[24]
$MgO \cdot xAl_2O_3$, где x равен 1 или 2 (шихта для монокристаллов полифункционального применения, легированная оксидами Sc, Mn, Fe, Ni, Zn, Y, Nd)	Sc, Mn, Fe, Ni, Zn, Y или Nd	$5 \cdot 10^{-3}$...1 мас.% определяемого элемента	Прессование до V=const	ГО получали прессованием смесей основы и оксидов определяемых элементов	0.003...0.009 для $5 \cdot 10^{-2}$ мас.% определяемого элемента	[25]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
CsI:Br (сцинтилляционные монокристаллы и исходная шихта)	Br	а) $C_{lim}=5\cdot10^{-3}$ мас.% (прямое определение); б) $C_{lim}=5\cdot10^{-5}$ мас.% (с предварительным концентрированием)	а) Прессование при p=const; б) Концентрирование направленной кристаллизацией водного раствора CsI эвтектического состава и высушивание концентрата на фторопластовой подложке (рис. 3.3)	а) ГО получали прессованием смесей порошков CsI и CsBr; б) ГО получали, выпаривая растворы CsI+CsBr на фторопластовой подложке (градуировочный график зависит от содержания CsI в концентрате)	а) 0.005 для $5\cdot10^{-2}$ мас.% Br; б) 0.1 для $5\cdot10^{-4}$ мас.% Br	[26]
Полиметилметакрилат, легированный гадолинием (пластмассовый сцинтиллятор)	Gd	$C_{min}=2\cdot10^{-4}$ мас.%	Неразрушающий РСФА	ГО получали в результате полимеризации мономера с добавками раствора $Gd(NO)_3$ в трибутилфосфате и последующей шлифовки поверхности заготовок	$3\cdot10^{-2}$ для 0.5 мас.% Gd	[27]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
NaI:Tl (сцинтилляционные монокристаллы)	Tl	$(1\cdot10^{-3}...1\cdot10^{-1})$ мас.% Tl; $C_{lim}=1\cdot10^{-3}$ мас.%	Экстракция в $CHCl_3$ комплекса Tl(I) с макроциклом и выпаривание экстракта на фторопластовой подложке (рис. 3.3)	ГО получали, экстрагируя известные количества Tl(I) из растворов NaI с последующей подготовкой излучателей, как при проведении анализа	0.18 для $7\cdot10^{-3}$ мас.% Tl; 0.08 для $3\cdot10^{-2}$ мас.% Tl;	[28]
CaF_2:Ln (монокристаллы – активные элементы ОКГ и сцинтилляторы)	Ln (Eu, Gd или Lu)	$C_{lim}=2\cdot10^{-4}$ мас.%	После кислотной обработки ($HClO_4$) экстракция смесью изопентанола с трибутилфосфатом комплексов РЗЭ с морином и выпаривание экстракта на фторопластовой подложке (рис. 3.3)	ГО получали, экстрагируя известные количества РЗЭ из растворов, полученных после кислотной обработки CaF_2, с последующей подготовкой излучателей, как при проведении анализа	0.07...0.08 для $2\cdot10^{-4}$ мас.% РЗЭ	[29]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3:Ti (монокристаллы тикора, используемые в качестве активных элементов ОКГ с перестраиваемой частотой)	Ti	$(5\cdot10^{-3}...1)$ мас.%	а) Неразрушающий РСФА; б) сплавление измельчённого образца с флюсом – $Li_2B_4O_7$	а) Аттестованные участки монокристаллов (см. разд. 2.3.4); б) ГО получали сплавлением смеси Al_2O_3 и TiO_2 с $Li_2B_4O_7$	а) 0.08 для $2\cdot10^{-2}$ мас.% Ti; 0.4 для $2\cdot10^{-3}$ мас.% Ti[5] б) 0.08 для $2\cdot10^{-3}$ мас.% Ti	[30]
Y–Ba–Cu–O:Ag (высокотемпературная сверхпроводящая керамика)	Общее (а) и ионное (б) Ag	(1...20) мас.% общего Ag	а) Растворение в HNO_3, прибавление уксусной кислоты; б) Экстракция ионного Ag из измельчённого образца в CH_3COOH; полученные растворы помещали в кюветы, закрытые майларовой плёнкой	ГО получали растворением измельчённой керамики в HNO_3 с прибавлением CH_3COOH и известных количеств Ag^+	а) 0.02 для (4...16) мас.% общего Ag; б) 0.04 для (2...6) мас.% ионного Ag	[31]
ZnSe:Te (сцинтилляционные монокристаллы)	Te	0.03...2.6 мас.%	Неразрушающий РСФА	Аттестованные участки монокристаллов (см. разд. 2.3.4)	0.05 для $1\cdot10^{-1}$ мас.%; 0.02 для 1 мас.%	[32][6]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
CsI, CsCl, CsBr, NH_4I, NH_4NO_3, $RbNO_3$, KNO_3	Ag, Bi, Cd, Cu(II), Fe(III), Ni, Pb(II), Te(IV), Zn[3)]	C_{lim}, мас.%: $3\cdot10^{-6}$ (Bi), $8\cdot10^{-6}$ (Pb), $1\cdot10^{-5}$ (Ni), $2\cdot10^{-5}$ (Ag, Cd, Fe, Zn, Cu)	Концентрирование при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации водно-солевых эвтектик (разд. 3.3), изготовление из концентратов квазитвёрдых желатиновых излучателей (разд. 2.3.3)	ГО получали, изготавливая квазитвёрдые желатиновые излучатели с введением растворов анализируемых солей и известных количеств определяемых элементов	0.01...0.06 для содержаний определяемых элементов $\approx 5C_{lim}$	[33]
Сточная вода производства оптических монокристаллов ZnSe	Se	C_{min}, мг/л: 5 (прямой анализ), 0.05 (с предварительным концентрированием)	Концентрирование при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации воды (разд. 3.3), изготовление из концентратов стекловидных излучателей на основе сахарозы или квазитвёрдых желатиновых излучателей (разд. 2.3.3)	ГО служили стекловидные излучатели на основе сахарозы с введением известных количеств определяемых элементов или квазитвёрдые желатиновые излучатели с введением Ga в качестве внутреннего стандарта	0.08 для $5\cdot10^{-1}$ мг/л	[34, 35]

Продолжени табл. 5.1е

1	2	3	4	5	6	7
Сточные воды производств полупроводниковых монокристаллов AsGa	Ga	(4...30) мг/л	Изготовление квазитвёрдых желатиновых излучателей (разд. 2.3.3)	Для градуировки использовали метод стандартфона	0.06 для 10 мг/л Ga	[35]
Очищенные сточные воды производств ФМ	Ag, Bi(III), Cd, Cu(II), Fe(III), Ni, Pb(II), Zn[3)]	(0.01...0.4) мг/л	Концентрирование экстракцией в $CHCl_3$ комплексов определяемых элементов с диэтилдитиокарбаматом, их последующая реэкстракция в результате обменных реакций с Hg(II) и изготовлением квазитвёрдых желатиновых излучателей (разд. 2.3.3)	ГО получают, изготавливая квазитвёрдые желатиновые излучатели с введением известных количеств определяемых элементов, а также Hg(II)	0.01...0.07 для 0.1 мг/л определяемого элемента	[34]

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
Воздух рабочей зоны производства оптических монокристаллов ZnSe[7)]	Zn, Se[3)]	C_{min}=0.005 мг/м^3	Прокачивание 0.5 м^3 воздуха через целлюлозный фильтр	Нанесение известных количеств определяемых элементов (в виде растворов) на фильтр с его последующим высушиванием	0.12...1.14 для определения 0.01 мг/м^3 определяемого элемента	[21]

[1)]Формулы объектов анализа характеризуют их номинальный состав

[2)] Состав градуировочных образцов (ГО), как правило, контролировали химическим методами.

[3)] Одновременное определение 2-х и более элементов.

[4)] Предложены также варианты определения элементов основы в ВТСП керамике Bi–Pb–Ca–Sr–Cu–O с использованием 3-х ГО и метода теоретических поправок [20], а также энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии [21] .

[5)] При произвольной кристаллографической ориентации проб (аналитический сигнал зависит то кристаллографической ориентации монокристалла).

[6)] Методика усовершенствована К.Н.Беликовым.

[7)] Энергодисперсионный вариант РСФА.

чаев превосходит по точности такие классические методы, как титриметрия и гравиметрия.

Так, при определении Sr и Ti в титанате стронция для РСФА S_r составляет 0.002, а для титриметрического анализа — 0.004...0.005 [17]. При определении Zn и W в вольфрамате цинка с применением РСФА и классических химических методов S_r равно, соответственно, 0.0004...0.0009 и 0.004...0.005 [22]. Только неразрушающий рентгенофлуоресцентный анализ дал возможность обнаружить сравнительно небольшое перераспределения основных компонентов по длине монокристаллов $CdWO_4$ в процессе их выращивания (рис. 2.13). По точности определения легирующих добавок в ФМ РСФА превосходит многие широко применяемые спектроскопические методы. Так, при определении $2 \cdot 10^{-1}$ мас.% Nd в шихте иттрий-алюминиевого граната и моноалюмината иттрия S_r равно 0.004 (РСФА) и 0.04 (атомно-эмиссионная или атомно-абсорбционная фотометрия пламени) [15, 23]. Вместе с тем, результаты анализа при помощи рентенофлуоресцентной спектрометрии и известных альтернативных методов хорошо согласуются между собой, что подтверждает отсутствие значимых систематических погрешностей. При аттестации ГО для РСФА химическими методами необходимая точность достигается увеличением числа параллельных.

Существенным преимуществом рентгенофлуоресцентных методик анализа ФМ является их экспрессность. Например, на выполнение контроля стехиометрии гранатов [16] с изготовлением плавленых излучателей затрачивается 1.3 ч, а в случае использования прессованных излучателей — 0.3 ч; титриметрический анализ этих материалов с пробоподготовкой занимает 4 ч.

Особенно заметную экономию времени даёт применение РСФА без разрушения образцов [22, 27, 30]. Если размеры, форма и состояние поверхности исследуемых изделий (например, монокристаллов или пластмассовых сцинтилляторов) позволяют выполнять их непосредственный рентгенофлуоресцентный анализ, это даёт существенную экономию времени и средств. В соответствии с дан-

ными табл. 5.1, для градуировки в подобных случаях можно использовать как специально полученные ГО, так и аттестованные участки реальных изделий. В разд. 2.3.4 описана процедура такой аттестации на основе линейной интерполяции данных о составе соседних участков изделия, которые анализируют после их разрушения. Пример неразрушающего РСФА монокристаллов тикора [30] показал, что в некоторых случаях наблюдается зависимость аналитического сигнала от кристаллографической ориентации монокристалла.

Однако, говоря об экспрессности РСФА, следует иметь в виду, что выполнению такого анализа предшествует достаточно длительное и трудоёмкое изготовление градуировочных образцов (ГО). При проведении многоэлементного анализа с использованием полиномиальных уравнений связи число ГО должно быть не менее 10 для трёхкомпонентных систем и не менее 15...20 для четырёх- и пятикомпонентных систем. Показано [18], что наилучшее описание аналитической функции типа (5.2) обеспечивает набор ГО, составы которых рассчитаны при помощи таблицы случайных чисел по формуле $C_{i(n)} = C_{l(n)} + (C_{u(n)} - C_{l(n)})N_{i(n)}/10$, где $C_{i(n)}$ – содержание n-ного определяемого элемента в i-том градуировочном образце, $C_{u,n}$ и $C_{l,n}$ – верхняя и нижняя границы заданного диапазона содержаний n-ного элемента, $N_{i(n)}$ – число, выбранное в i-той колонке и n-ном ряду таблицы равномерно распределённых случайных целых чисел в диапазоне от 0 до 10. Содержание последнего элемента в ГО рассчитывают из условия материального баланса. Для содержаний определяемого элемента 10...20 и 20...50 мас.% разности $C_{u(n)} - C_{l(n)}$ должны быть не более 10 и 20 мас.% соответственно. В этом случае S_r аппроксимации при учёте только свободных и линейных членов регрессии не превышает 0.005. Для каждого элемента необходимо выбирать оптимальное уравнение связи, обеспечивающее незначимость систематических погрешностей (t-критерий), а также минимизацию погрешностей аппроксимации $S_{r(\text{approximation})}$ и случайных погрешностей S_r. Пример такого выбора [18, 19] для высокотемпературной сверхпроводящей керамики (ВТСП керамики) Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O представлен в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Оценка погрешностей РСФА системы Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O в зависимости от выбора уравнений связи (определение стронция)

Вид уравнения	$S_{r,approximation}$	t_{found}*	S_r
$C_{Sr}=a_0+a_1I_{Sr}$ (1)	0.025	0.18	0.029
$C_{Sr}=a_0+a_1I_{Sr}+a_{11}I_{Sr}^2$ (2)	0.026	0.08	0.030
$C_{Sr}=a_0+a_1I_{Sr}+a_{23}I_{Ca}I_{Cu}$ (3)	0.008	0.10	0.010
$C_{Sr}=a_0+a_1I_{Sr}+a_{22}I_{Ca}^2+a_{44}I_{Bi}^2$ (4)	0.009	0.07	0.011
$C_{Sr}=a_0+a_1I_{Sr}+a_2I_{Ca}+a_3I_{Cu}+a_{23}I_{Ca}I_{Cu}$ (5)	0.007	0.25	0.008

$$t_{found}=\frac{\left|C_{введено}-\bar{C}_{найдено}\right|\sqrt{n}}{S_r C_{введено}}<t(P=0.95,\nu=15)=2.13$$

Можно видеть, что все рассмотренные уравнения связи приемлемы, но наилучшим следует признать уравнение (3) из табл. 5.2. Для уравнений, содержащих квадратичные члены, нужно проверить отсутствие экстремумов в рабочем диапазоне измеренных интенсивностей, т.к. наличие таких экстремумов делает анализ неоднозначным. В данном случае найденные экстремумы лежат за пределами рабочих интервалов измерения интенсивностей. Как видно из данных табл. 5.3, систематические погрешности при использовании методики анализа пятикомпонентной системы незначимы, а случайные характеризуются значениями $S_r = 0.005...0.007$, что удовлетворяет требованиям производства ВТСП керамики.

Для РСФА пятикомпонентной системы Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O был предложен и ускоренный вариант, основанный на применении метода теоретических поправок [20]. Как и в случае использования большого набора ГО [18, 19], излучатели получали сплавлением проб с метафосфатом лития. Интенсивность вто-

Таблица 5.3. Результаты анализа искусственных смесей Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O

Ca		Sr		Bi		Pb		Co	
Введено, мас.%	Найдено, мас.%	Введено, мас.%	Найдено, мас.%	Введено, мас.%	Найдено, мас.%	Введено, мас.%	Найдено, мас.%	Введено, мас.%	Найдено, мас.%
10.30	10.37	18.98	19.06	18.11	18.13	8.33	8.32	27.16	27.24
12.30	12.31	10.97	11.09	16.30	16.18	9.33	9.39	20.16	20.44
7.30	7.24	15.97	15.89	26.66	26.79	15.33	15.29	23.16	23.29
4.30	4.27	13.97	13.98	34.29	34.21	15.33	15.42	18.16	18.25
8.30	8.32	13.97	14.00	27.36	27.28	10.33	10.25	24.16	24.02
Арифметическое среднее отношений введено/найдено									
1.001		0.997		1.001		1.000		0.996	
S_r									
0.006		0.006		0.005		0.006		0.007	

ричного излучения рассчитывали по известной модели, учитывающей матричные эффекты поглощения и дополнительного возбуждения аналитической линии флуоресцентным излучением элементов матрицы. Для описания распределения тормозного первичного излучения по длинам волн использовали классическое уравнение Крамерса. Потери энергии электронов при торможении в материале анода учитывали с помощью формулы Бете-Ашкина [36, с. 156]. Учитывали также ослабление излучения в бериллиевом окне рентгеновской трубки, поправки на поглощение фотонов в аноде и обратное рассеяние электронов. При расчёте интенсивности характеристического спектра использовали сечение ионизации L-уровня, полученное модификацией формулы Бете [36, с. 157]. Вклад избирательного возбуждения рассчитывали по формуле Зелесского [1, с. 109] с применением табличных значений массовых коэффициентов и краёв поглощения [13]. Коэффициент влияния определяли по моделям «сжимаемого образца» [37]

и «обратных удельных интенсивностей» [38]. Для корректного выявления значимых систематических погрешностей зависимость найденных содержаний от введенных представляли прямой:

$$C_{\text{найдено}} = a + bC_{\text{введено}}. \qquad (5.5)$$

Как уже указывалось в разд. 1.2, значимое отличие углового коэффициента b такой прямой от единицы означает, что результаты анализа отягощены значимой пропорциональной (мультипликативной) систематической погрешностью. Значимое отличие свободного члена a этой прямой от нуля свидетельствует о том, что результаты анализа включают значимую постоянную (аддитивную) систематическую погрешность. Для выяснения значимости указанных отличий был использован метод построения эллипса, ограничивающего доверительную область параметров a и b, с последующим решением вопроса, находится ли точка с координатами $\{a = 0,\ b = 1\}$ внутри этого эллипса. В табл. 5.4 представлены параметры прямых (5.5) при использовании одного и трёх ГО для многокомпонентного анализа висмутовой ВТСП керамики, а на рис. 1.5 и 5.3 показаны примеры построения эллипсов рассеяния при определении двух элементов основы — Cu и Bi. Оказалось, что в случае одного ГО постоянная и пропорциональная составляющие систематической погрешности незначимы только для Pb и Ca; для остальных элементов значимы обе составляющие. Увеличение числа ГО до трёх позволило исключить появление значимых систематических погрешностей при определении Bi, Sr и Cu. Случайные погрешности определения Bi, Pb, Ca, Sr и Cu характеризуются значениями S_r 0.01, 0.03, 0.05, 0.02 и 0.04 соответственно. Эти значения несколько выше, чем в случае использования большого числа ГО [18, 19], но они сравнимы с погрешностями других инструментальных методов анализа ВТСП материалов.

Энергодисперсионный вариант рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) дает возможность сразу получать спектр всех основных химических элементов, присутствующих в данной системе.

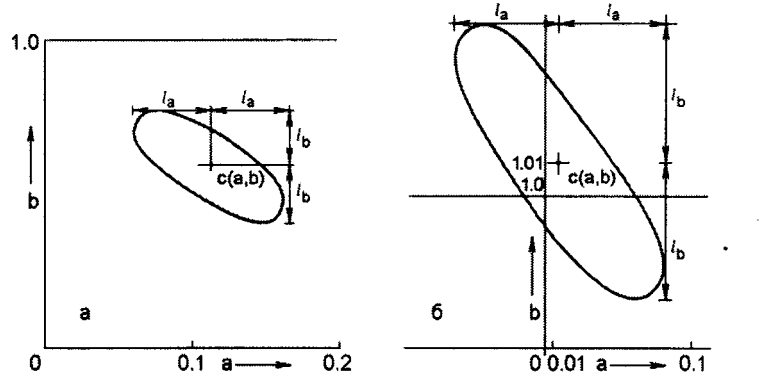


Рис. 5.3. Эллипсы рассеяния параметров a и b прямых $C_{\text{найдено}} = a + bC_{\text{введено}}$ при определении Bi с использованием одного (*а*) и трёх (*б*) ГО; $2l_a$ и $2l_b$ – длины сторон прямоугольника, в который вписан эллипс с «центром тяжести» $c(a, b)$

На рис. 5.4 в качестве примера показан спектр смеси, содержащей по 3 мг каждого из 12 элементов. Излучатель получали выпариванием растворов соответствующих солей на мелкопористом целлюлозном фильтре, используемом для улавливания аэрозолей из воздуха [21]. С помощью ЭДРФА можно, в частности, достаточно

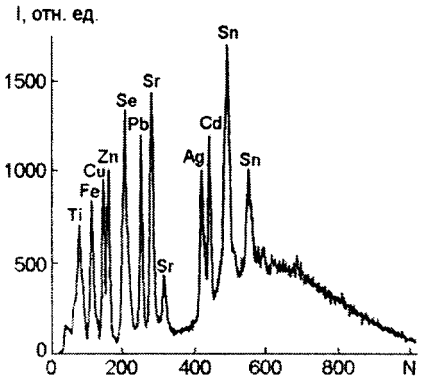


Рис. 5.4. Спектр многоэлементного образца, полученный с помощью энергодисперсионного варианта РСФА. I – интенсивность характеристического измерения; N – номер канала

Таблица 5.4. Параметры прямых $C_{\text{найдено}} = a + bC_{\text{введено}}$ в случае использования одного и трёх ГО для рентгенофлуоресцентного анализа ВТСП керамики Bi–Pb–Ca–Sr–Cu–O

Содержание элемента в излучателе, мас.%	0.9...2.2		0.3...0.9	0.2...0.8	0.6...1.2		1.1...1.8	
Определяемый элемент	Bi		Pb	Ca	Sr		Cu	
Число ГО	1	3	1	1	1	3	1	3
a	0.109	– 0.008	0.012	0.031	0.127	– 0.043	0.360	0.158
b	0.92	1.01	0.97	0.90	0.86	1.07	0.78	1.11

быстро производить полуколичественный анализ вещества неизвестного состава, изготавливать на основе полученной информации один, два или три ГО и выполнять экспрессный количественный анализ вещества, используя метод теоретических поправок.

В известных конструкциях энергодисперсионных рентгеновских спектрометров источниками возбуждения служат маломощные рентгеновские трубки или радионуклиды. В установке, предложенной авторами работы [21], использована рентгеновская трубка мощностью 3 кВт, что обеспечило существенное превышение аналитических сигналов над фоном и уменьшение времени их сбора. Установка включала устройство возбуждения характеристического излучения с рентгеновской трубкой типа FS(Cr)60-50, высоковольтный источник питания рентгеновской трубки, полупроводниковый детектор Si(Li) с предусилителем, анализатор импульсов и персональный компьютер. Использование мощной рентгеновской трубки позволило реализовать схему предварительной селекции по энергии характеристического излучения элементов образца с помощью изогнутых и цилиндрических брегговских

Таблица 5.5. Пределы обнаружения Zn и Se с применением различных вариантов ЭДРФА

Вариант анализа	C_{min}, мкг	
	Zn	Se
Без предварительной селекции по энергии	1.7	1.8
С применением изогнутого кристалла	0.2	0.3
С применением цилиндрического отражателя	0.2	0.2

отражателей. Последними служили изогнутый монокристалл LiF(002) с радиусом кривизны 180 мм, а также наборной цилиндрический отражатель диаметром 30 мм и длиной 50 мм с сегментами из LiF(200). Как видно из данных табл. 5.5, пределы обнаружения элементов с использованием бреговских отражателей в 6...9 раз ниже, чем без предварительной селекции по энергии.

Этот метод был применён для аналитического контроля воздуха рабочей зоны производства монокристаллов селенида цинка (ПДК 0.5 и 2 мг/м^3 для Zn и Se соответственно). Применение ЭДРФА для контроля стехиометрии ВТСП керамики Bi–Sr–Ca–Cu–O [21] показало, что этот метод по воспроизводимости уступает кристалл-дифракционному варианту анализа с использованием большого числа ГО [18, 19], но сравним с рассмотренным выше ускоренным малоэталонным вариантом, основанным на использовании метода теоретических поправок [20]. Таким образом, главные области применения энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии в анализе ФМ – это исследование веществ неизвестного состава и определение микроэлементов в объектах окружающей среды, связанных с производством ФМ.

На примерах анализа ряда неорганических солей [33], а также сточных вод производств ФМ [34, 35] можно видеть, что в сочетании с предварительным концентрированием определяемых микропримесей РСФА может эффективно использоваться для многоэлементного определения примесного состава ФМ и свя-

занных с их производством объектов окружающей среды. Такие методики не уступают по чувствительности известным комбинированным и гибридным методикам с различными инструментальными аналитическими окончаниями, но в ряде случаев отличаются от них более простой процедурой пробоподготовки.

5.2. Рентгеноспектральный микроанализ

Наряду с методами, позволяющими определять среднее содержание макро- и микрокомпонентов в ФМ, в ряде случаев необходимо устанавливать их распределение на микроуровне, который зависит от особенностей ФМ и используемого метода анализа. Речь идет, в первую очередь, о контроле отклонений от стехиометрии в ФМ сложного состава, а также о распределении легирующих добавок в монокристаллах, которое часто отличается от равномерного.

В последнем случает большие монокристаллы можно по определённой схеме делить на относительно небольшие части и в каждой из них после соответствующей пробоподготовки определять легирующую добавку достаточно чувствительным спектроскопическим или электрохимическим методом. Однако несомненными преимуществами обладают методы локального анализа, имеющие большую разрешающую способность и позволяющие судить о распределении компонентов в материале без его разрушения. Одним из таких методов является локальный анализ монокристаллов с лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров, рассмотренный в разд. 4.5. Линейная разрешающая способность этого метода (100...250 нм) оказалась достаточной для изучения распределения активирующих добавок в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl, CsI : Tl и CsI : Na, обусловленного сегрегацией активатора в соответствии с его коэффициентом распределения в системе расплав-кристалл. Однако для получения данных о колебаниях распределения макрокомпонентов и легирующих добавок в ФМ на микроуровне необходимы методы с более высокой разрешающей способностью,

возможности которых, в отличие от эмиссионного спектрального анализа с лазерным возбуждением, не зависят от температур плавления исследуемых веществ. К числу таких методов относится рентгеноспектральный микроанализ [10, 36, 39...42], а также протонно- [43], ионно-зондовая [44], лазерная микрозондовая спектроскопия [45], локальная электронная Оже-спектроскопия [46]. Широкое распространение получил первый из перечисленных методов, который оказывает наименьшее воздействие на исследуемый материал.

Рентгеноспектральным микроанализом твердых тел, как правило, занимаются физики, не уделяющие внимания метрологическим аспектам анализа. В этой связи представляют интерес полученные в отделе аналитической химии Института монокристаллов результаты изучения воспроизводимости и правильности локального определения элементов основы и легирующих добавок в некоторых ФМ [47, 48].

Микроанализ выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе МАР-3 с волновой дисперсией. Количественный анализ проводили в режиме анализатора при времени экспозиции 50 с (определение легирующих добавок) или 20 с (определение элементов основы), ускоряющем напряжении 20...25 кВ, токе поглощённых электронов 20 мкА, диаметре зонда около 1 мкм, области генерации рентгеновского излучения 3...10 мкм. В качестве градуировочных образцов, как это принято в рентгеноспектральном микроанализе (РСМА), использовали простые вещества, соответствующие чистым определяемым элементам. В этом случае уравнение связи нуждается в коррекции на матричный эффект. В табл. 5.6 приведены результаты расчёта результатов определения при помощи РСМА элементов основы в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O с использованием известных процедур коррекции [49...54]: программ ZAF, PAP, Сьюэлла-Лава-Скотта (CW) и Панкратова (Pan).

Табл. 5.7 содержит результаты расчёта аналогичных результатов по ZAF-программе с использованием коэффициентов поглощения по Тайзену [55], Гейнриху [56], Маренкову [57] и по

Таблица 5.6. Влияние способа коррекции результатов РСМА на их правильность (с использованием массовых коэффициентов поглощения по Тайзену) при определении элементов основы в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O*

Способ коррекции	Cu			Ba			Y		
	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}
ZAF	29.0	0	0	41.7	0	0	13.5	0	0
PAP	28.3	0.7	70	41.8	0.1	4	14.4	1.1	2.2
SW	28.4	0.6	60	41.8	0.1	4	13.9	0.4	0.8
Pan	27.7	1.3	130	41.8	0.1	4	14.7	1.2	2.4

* μ — фактическое среднее содержание элемента, установленное независимым прецизионным методом; $\bar{x}$ — арифметическое среднее результата определения элемента при помощи РСМА (сканирование по поверхности); $t_{found} = \lvert\mu-\bar{x}\rvert\sqrt{n}/(S_r\bar{x})$; $t(P=0.95, f=13) = 2.16$

способу, заимствованному из стандартного фирменного обеспечения «Камебакс микро» (КМ) [58]. Можно видеть, что в данном случае наилучшие результаты дало применение традиционной ZAF-программы с массовыми коэффициентами поглощения по Тайзену. Эта процедура использовалась в дальнейшем для преобразования результатов измерений.

Влияние микрорельефа на получаемые результаты изучали на примере определения теллура в монокристаллах ZnSe : Te, для которых распределение активатора по поверхности оказалось практически равномерным. Из табл. 5.8 видно, что погрешности микроанализа при измерениях в одной точке и сканированием по поверхности для полированных образцов по F-критерию различаются незначимо, а для шлифованных — значимо, поэтому перед измерениями монокристаллы полировали алмазным порошком. Керамические образцы перед выполнением анализа заливали эпоксидной смолой, высушивали и полировали алмазным порошком в керосине. На рабочие поверхности для увеличения их электропроводности напыляли тонкий слой углерода.

Таблица 5.7. Влияние выбора коэффициентов поглощения на правильность результатов РСМА (с использованием ZAF коррекции) при определении элементов основы в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O*

Способ расчёта	Cu			Ba			Y		
	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}	$\bar{x}$	$\lvert\mu-\bar{x}\rvert$	t_{found}
Theisen	29.0	0	0	41.7	0	0	13.5	0	0
Heinrich	28.8	0.2	20	41.8	0.1	4	13.7	0.2	20
Маренков	28.8	0.2	20	41.7	0	0	13.5	0	0
KM	28.9	0.1	10	41.6	0.1	4	13.3	0.2	20

* Обозначения, а также значение $t(P, f)$ приведены в примечании к таблице 5.6.

Для проверки правильности результатов определения легирующих добавок сравнивали усреднённое по поверхности содержание определяемого элемента с его средним содержанием вблизи исследуемой поверхности монокристалла, установленным независимым методом – РСФА (Te [32]) и вольтамперомерией (Cr [59], Eu [60]). Результаты такого сравнения (по t-критерию) представлены в табл. 5.9. Здесь же приведены значения S_r, характеризующие воспроизводимость усреднённых результатов микроанализа для указанных в таблице содержаний легирующей добавки (многократное получение аналитического сигнала от одного и того же микроучастка образца невозможно [61]), а также оценки пределов обнаружения C_{min} по трёхсигмовому критерию (см. разд. 1.3). Можно видеть, что результаты микроанализа, по-видимому, не отягощены значимыми систематическим погрешностями. По воспроизводимости этот метод несколько уступает другим методам определения аналогичных содержаний элементов, а его предельные возможности ограничены содержаниями 0.01...0.1 мас.%. Нужно также помнить, что результаты РСМА относятся к тонкому поверхностному слою образца. Несмотря на указанные ограничения, РСМА незаменим при изучении химических микронеодно-

Таблица 5.8. Влияние шероховатости поверхности монокристаллов ZnSe:Te на результаты их микроанализа

Вид обработки	Число измерений	Найдено Te, мас.%	S_r		F-критерий
			Измерения в одной точке ($S_{r,1}$)	Сканирование по поверхности ($S_{r,2}$)	
Полировка	12	0.23	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$S^2_{r,2}/S^2_{r,1} = 1.0 < F(\overline{P}, f_1, f_2) = 2.83$*
Шлифовка	14	0.28	$1 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$S^2_{r,2}/S^2_{r,1} = 6.2 > F(\overline{P}, f_1, f_2) = 2.53$**

*$\overline{P} = 0.95$; $f_1 = f_2 = 11$

**$\overline{P} = 0.95$; $f_1 = f_2 = 13$

Таблица 5.9. Метрологические характеристики методик локального определения легирующих добавок в монокристаллах при помощи РСМА*

Определяемый элемент	Монокристалл	Найдено, мас.%		РСМА		
		РСМА (сканирование по поверхности)	Независимый метод	S_r	t-критерий**	C_{min}, мас.%
Te	ZnSe:Te	0.50	0.50	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$0.0<t(P,v)=2.20$	0.09
		0.41	0.40	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$0.67<t(P,v)=2.20$	
		1.55	1.60	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$0.84<t(P,v)=2.20$	
Cr	Al_2O_3:Cr	0.065	0.070	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$1.47<t(P,v)=2.20$	0.03
		0.12	0.11	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$1.87<t(P,v)=2.20$	
Eu	Gd_2SiO_5:Eu	0.85	0.90	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.76<t(P,v)=2.26$	0.15

* Число параллельных для РСМА (n) при определении Eu в Gd_2SiO_5 равно 10, в остальных случаях – 12

** $\frac{|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|\sqrt{n}}{S_r \bar{C}_1} < t(P=0.95; v=n-1)$, где $\bar{C}_1$ и $\bar{C}_2$ – арифметические средние результатов определения элемента при помощи РСМА (сканирование по поверхности) и независимого метода (погрешности последнего считали пренебрежимо малыми)

родностей в ФМ. На рис. 5.5 представлен концентрационный профиль легирующих добавок и элементов основы в некоторых монокристаллах. Видно, что при выращивании монокристаллических нитей корунда Al_2O_3 : Cr диаметром 1.5 мм наблюдается заметное радиальное распределение хрома. Теллур в объёмных монокристаллах ZnSe : Te на поперечных срезах распределён практически

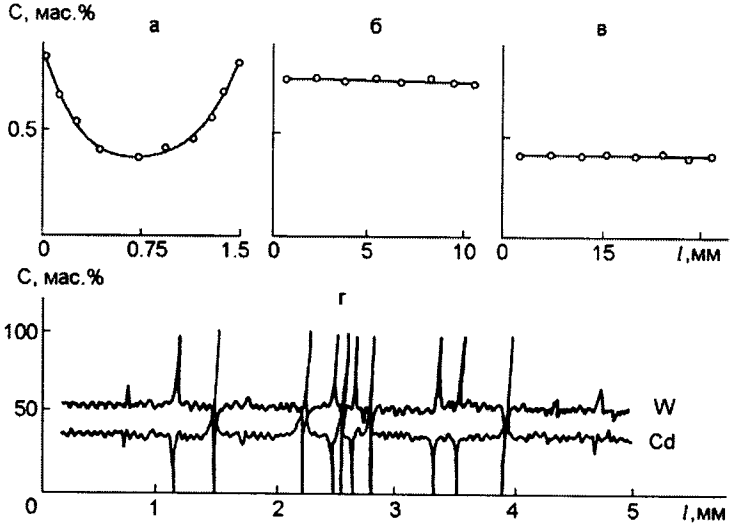


Рис. 5.5. Концентрационный профиль легирующих добавок и элементов основы в некоторых монокристаллах при сканировании исследуемой поверхности: *а* – Cr в Al_2O_3 (радиальное распределение); *б* – Eu в Gd_2SiO_5 (вдоль направления выращивания); *в* – Te в ZnSe (радиальное распределение); *г* – Cd и W в $CdWO_4$ (радиальное распределение)

равномерно. Равномерное распределение европия в монокристаллах Gd_2SiO_5 : Eu является условием оптической и сцинтилляционной однородности этого материала. На поверхности поперечных сечений монокристаллов $CdWO_4$ на фоне обширных областей стехиометрического состава обнаружены микроучастки (10...50 мкм) с преобладающим содержанием либо кадмия, либо вольфрама. По-видимому, радиальная неоднородность этого монокристалла, как и его объёмная неоднородность вдоль направления выращивания (рис. 2.13), связаны с испарением из расплава более летучего CdO; здесь играет роль также образование нерастворимой в расплаве фазы WO_3 вследствие термической диссоциации $CdWO_4$.

На примерах указанных монокристаллов, а также ВТСП керамики Y–Ba–Cu–O и Bi–Sr–Ca–Cu–O показана возможность

применения РСМА для контроля отклонений от стехиометрии для макрокомпонентов ФМ. Замечено, что в некоторых случаях результаты определения элементов основы при помощи РСМА включают значимые систематические погрешности, о чём свидетельствует нарушения материального баланса. По-видимому, они обусловлены поглощением части характеристического рентгеновского излучения неровностями неидеально отполированной рабочей поверхности. Вместе с тем, чрезмерная полировка может искажать состав исследуемого поверхностного слоя пробы, способствуя его усреднению. В этой связи представляется целесообразным ограничиваться умеренной полировкой, а при наличии небольших нарушений материального баланса осуществлять нормировку результатов анализа на сумму теоретических содержа-

Таблица 5.10. Сравнение нормированных и исходных результатов РСМА образцов ВТСП керамики Y–Ba–Cu–O, расположенных в порядке возрастания шероховатости рабочей поверхности; фактический состав этой поверхности установлен методом РСФА (таблица 5.11)

Содержание элемента, мас.%							
Без нормирования результатов анализа*					После нормирования результатов анализа		
Y	Ba	Cu	Σ	ΣΔ	Y	Ba	Cu
13.1	42.0	28.8	83.9	0.3	13.1	42.0	28.8
12.6	38.6	27.0	78.2	6.0	13.6	41.5	29.0
10.7	32.4	22.7	65.8	18.4	13.7	41.6	29.1
9.3	27.7	19.8	56.8	27.4	13.7	40.7	29.2
6.2	19.6	12.4	38.2	46.0	13.9	43.7	27.7

* Σ – сумма найденных содержаний определяемых элементов; ΣΔ – разность между 84.20 мас.% – фактической суммой содержаний определяемых элементов, установленной независимым прецизионным методом (см. таблицу 5.11), – и значением Σ

Таблица 5.11. Метрологические характеристики методик определения элементов основы при помощи РСМА

Объект анализа	Определяемый элемент	Найдено, мас.% (P=0.95)		S_r (РСМА)
		РСФА	РСМА*	
$CdWO_4$	Cd	30.91±0.01	30.8± 0.3	$1.5 \cdot 10^{-1}$ (n=26)
	W	51.35±0.01	51.4±0.3	$1.5 \cdot 10^{-1}$ (n=26)
Y–Ba–Cu–O	Y	13.50±0.03	13.5±0.2	$5 \cdot 10^{-2}$ (n=34)
	Ba	41.74±0.06	41.8±0.2	$2 \cdot 10^{-2}$ (n=34)
	Cu	28.96±0.05	29.0±0.2	$2 \cdot 10^{-2}$ (n=34)
Bi–Sr–Ca–Cu–O	Bi	40.82±0.05	40.8±0.6	$3 \cdot 10^{-2}$ (n=16)
	Sr	17.11±0.03	17.1±0.2	$3 \cdot 10^{-2}$ (n=16)
	Ca	7.83±0.03	7.8±0.2	$3 \cdot 10^{-2}$ (n=16)
	Cu	18.61±0.03	18.6±0.4	$4 \cdot 10^{-2}$ (n=16)

*Сканирование по поверхности

ний определяемых элементов. Пример такой обработки экспериментальных данных представлен в табл. 5.10.

Можно видеть, что при $\Sigma\Delta < 30$ мас.% результаты анализа после нормирования исходных данных незначимо отличаются от фактических содержаний элементов, полученных при помощи РСФА и представленных в табл. 5.11. Данные этой таблицы подтверждают правильность определения элементов основы при помощи РСМА и приемлемый уровень воспроизводимости таких определений.

Место, занимаемое рентгеновской спектрометрией в аналитической химии ФМ, определяется, прежде всего, высокой точностью измерения аналитических сигналов в рентгенофлуоресцентном анализе и большой разрешающей способностью рентгеновского микроанализа. Существенно и то, что можно измерять характеристическое излучение почти всех элементов Периодической системы, кроме самых лёгких, включая и неметаллы, не

определяемые другими методами атомной спектрометрии, а также выполнять неразрушающий анализ готовых изделий. Сочетание РФС с предварительным концентрированием примесей позволяет определять в ФМ достаточно низкие их содержания. Предложены специальные приёмы для исключения значимых систематических погрешностей, которыми могут быть отягощены результаты анализа с применением рентгеновской спектрометрии.

Литература

1. Н.Ф.Лосев. Количественный рентгеноспектральный анализ. Москва: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит. 1969. 336с.

2. Р.Вольдсет. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Москва: Атомиздат. 1977. 192с. /R. Woldseth. X-Ray Energy Spectrometry. Burlingame, California: Kevex Corp. 1973/.

3. В.П.Афонин, Т.Н.Гуничева. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука. 1977. 250с.

4. В.П.Афонин, Т.Н.Гуничева, Л.Ф.Пискунова. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука. 1984. 224с.

5. В.П.Афонин, Ф.Н.Еритенко, В.П.Николаев, Р.И.Плотников. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука. 1991. 170с.

6. А.Г.Ревенко. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука». 1994. 264с.

7. Н.А.Верховодов. Рентгеноспектральный анализ. Раздельный учёт физических процессов. Киев: Наукова думка. 1992. 234с.

8. R.E.Van Grieken, A.A.Markowicz. Handbook of X-ray Spectrometry. 2-nd edition revisied and expanded. 2002. NewYork: Marcel Dekker, Inc. 983 pp.

9. Физические методы анализа следов элементов. Перевод под ред И.П.Алимарина. Москва: Мир. 1967. 416с. /Trace analysis. Physical Methods. Edited by H. Morrison. New York etc: John Wiley and Sons. 1965./

10. Спектроскопические методы определения следов элементов. Ред. Дж. Вайнфорднер. Москва: Мир. 1979. 494с. (гл.9) /Trace Analysis. Spectroscopic Methods for Elements. Edited by J.D.Winefordner. New York etc: John Wiley and Sons. 1976.

11. Аналитика и контроль. Специальный выпуск. 2002. Т.6. №4.

12. Рентгенотехника. Кн.1. 432с.; кн.2. 384с. Справочник. Ред. В.В.Клюев. Москва: Машиностроение. 1980.

13. М.А.Блохин, И.Г.Швейцер. Ренгеноспектральный справочник. Москва: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит. 1982. 376 с.

14. С.А.Головко, Ф.Н.Еритенко, А.Л.Цветянский, Ш.И.Дуймакаев // Методы и средства контроля и управления. Москва: НПО "Союзцветметавтоматика". 1986. С.128.

15. Н.И.Шевцов, И.И.Миренская, Л.А.Егорова, А.Б.Бланк // Физико-химические методы анализа. Горький: Горьк. гос. ун-т. 1982. С.99.

16. Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, Т.Н.Стрельникова, А.К.Хухрянский, И.И.Миренская // Заводск. лабор. 1984. Т.50, №8. С. 33.

17. А.Б.Бланк, Н.И.Шевцов, И.И.Миренская. Физика и химия твёрдого тела. Сб. научн. тр. №10. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1983. С.145.

18. Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, З.М.Нартова, И.И.Миренская, Л.П.Эксперандова, С.Ю.Сумароков // Заводск. лабор. 1990. Т.56, №8. С.10.

19. Н.И.Шевцов, З.М.Нартова, Л.А.Квичко, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №3. С.591.

20. А.Б.Бланк, С.А.Головко, З.М.Спольник, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №2. С.320.

21. K.N.Belikov, A.B.Blank, N.I.Shevtsov, E.I. Morgunov // Functional Materials. 1999. V. 6, No. 1. P.139.

22. И.И.Миренская, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, Л.Л.Нагорная, З.М.Спольник, Л.В.Гайдук // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №5. С. 522.

23. Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, И.И.Миренская // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, №12. С. 2259.

24. А.Б.Бланк, Н.И.Шевцов. И.И.Миренская // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №7. С. 1272.

25. Н.И.Шевцов, И.И.Миренская, А.Б.Бланк, // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, №4. С. 745.

26. А.Б.Бланк, Л.П.Экспериандова, В.В.Алисейчик, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №9. С.1843.

27. А.Б.Бланк, В.Г.Власов, З.М.Нартова, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1987. Т.42, №2. С.358.

28. М.К.Беклемишев, Л.И.Городилова, Н.И.Шевцов, Л.М.Кардиваренко, Н.М.Кузьмин // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №6. С. 1058.

29. А.Б.Бланк, Л.Э.Беленко, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41, №2. С. 286.

30. Л.П.Экспериандова, С.Ф.Квятковский, К.Ф.Кравцова, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №5. С.937.

31. А.Б.Бланк, О.В.Гайдук, Т.В.Друзенко, Р.П.Панталер, В.Г.Потапова, С.Ю.Сумароков, Л.И.Филиппович, Н.И.Шевцов // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С.547.

32. А.Б.Бланк, Н.И.Шевцов, И.И.Миренская, Н.Б.Лебедь // Тез. докл. IX Всес. конф. «Сцинтилляторы-86». Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1986. С.53.

33. L.P.Eksperiandova, Y.N.Makarovska, A.B.Blank // Analyt. Chim Acta. 1998. V.371. P.105.

34. L.P.Eksperiandova, A.B.Blank, I.I.Fokina // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V. 361. P. 287.

35. L.P.Eksperiandova, A.B.Blank, Y.N.Makarovskaya // X-Ray Specrometry. 2002. V.31, No. 3. P.259.

36. Количественный электронно-зондовый микроанализ. Под редакцией В.Скотта и Г.Лава. Москва: Мир. 1986. 352с. /Quantitative electron-probe microanalysis. Ed.: V.D.Scott, G.Love. New York etc.: J. Wiley & Sons. 1983/.

37. Ш.И.Дуймакаев, А.С.Вершинин, А.П.Никольский. Деп. в ВИНИТИ №2838-78.

38. Ш.И.Дуймакаев, С.А.Головко, А.Л.Цветянский // Методы рентгеноспектрального анализа. Москва: Наука. 1986. С. 62.

39. Б.Н.Васичев. Электронно-зондовый микроанализ тонких плёнок. Москва: Металлургия. 1977. 239с.

40. С.Рид. Электронно-зондовый микроанализ. Москва: Мир. 1979. 423 с. /S.J.B.Reed. Electron microprobe analysis. Cambridge etc.: Cambridge University Press. 1975/.

41. Ф.А.Гиммельфарб. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. Москва: Металлургия. 1986. 152с.

42. Л.А.Павлова. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука. 2000. 224с.

43. E.Zine, D.B.Izabelle, G.Remind. Nucl. Insrum.and Meth.Phys. Res. B. V.49, No.1. P.446.

44. P.K.Swart. Analyt.Chem. 1990.V.62, No. 7. P.722.

45. Luc Van Vaeck, Joc Bennet, Wim Lauwers. Mikrochim. Acta. 1990. V.3, No. 4-6. P.283.

46. Г.Г.Каминский, М.А.Васильев, В.Г.Прохоров, А.Г.Гончаренко, В.М.Пан, В.С.Флис. Заводск. лабор. 1990. Т.56, №8. С.91.

47. Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк, Н.Н.Кухтина, Л.И.Афанасиади // Высокочистые вещества. 1994. №1. С.134.

48. Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №2. С.242.

49. Ю.Г.Лаврентьев, Л.В.Усова // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №1. С.67.

50. В.П.Афонин // Журн. аналит. химии. Т.46, №2. С.230.

51. Mansour Said // X-Ray Specromery. 1989. V.18, No. 6. P.263.

52. J.L.Pouchou, F.Pichour // X-Ray Optical and Microanalysis. Editor J.D.Broun. Ontario: University Press. 1987.

53. D.A. Sewell, G.Love, V.D.Scott // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. V.18. P.1233.

54. А.А.Панкратов. Деп. в ВИНИТИ 5677-В87. Свердловск. 1987.

55. R.Theisen, K.Togel, D.Wallth // Mikrochim. Acta. Suppl. 2. 1967. S.16.

56. K.E.J.Heinrich // The Elecron Microprobe. New York: J.Wiley. 1966. P.29.

57. О.С.Маренков, Т.В. Сингариева // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Ленинград: Машиностроение. 1980. Вып.23. С.143.

58. Ю.Г.Лаврентьев, А.И.Кузнецова, С.В.Летов, Л.В.Усова // Изв. АН СССР, Серия физ. 1986. Т.50, №9. С.1671.

59. Г.А.Бабич, В.А.Науменко, Г.М.Оконевская // Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Вып.6(12). Москва: ИРЕА. 1966. с. 138.

60. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, М.И.Шахнович // Укр. хим. журн. 1994. Т.60, №4. С.701.

61. Ф.А.Гиммельфарб, Е.И.Прокопова, М.Н.Филиппов, С.И.Харкевич // Заводск. лабор. 1992. Т.58, №2. С.1.

Глава 6
Фотоколориметрия и спектрофотометрия растворов (молекулярная абсорбциометрия)

Молекулярная абсорбциометрия [1...5], благодаря простоте и доступности аппаратурного оформления, в своё время была одним из основных методов определения примесей в неорганических материалах. Реже его использовали для определения основных компонентов (здесь наибольшую роль сыграл дифференциальный вариант метода). В последние десятилетия этот метод аналитического контроля ФМ заметно потеснили современные варианты атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и рентгеновской спектрометрии, вольтамперометрии и других инструментальных методов. Тем не менее, и сегодня фотоколориметрия и спектрофотометрия растворов остаются рабочими методами определения в материалах ряда примесей, особенно неорганических анионов и редких элементов.

В табл. 6.1 приведены характеристики некоторых фотометрических методик анализа ФМ, разработанных в Институте монокристаллов. Можно видеть, что объектами анализа чаще всего являются водорастворимые ФМ, поскольку труднорастворимые вещества после перевеления в раствор целесообразнее анализировать одним из многоэлементных методов. Заметим, что спектрофотометрия растворов остаётся по преимуществу одноэлемент-

Таблица 6.1. Характеристики фотометрических методик анализа функциональных материалов*

Определяемые компоненты	Объекты анализа	Диапазон определяемых содержаний или C_{lim}	Пробоподготовка, концентрирование и определение микроэлементов	Аналитические формы	S_r	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Fe	Водорастворимые галогениды щелочных металлов (ВГЩМ) и LiF [6, 7], соли кадмия [8], вольфраматы [9] (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim}, мас.%: $7\cdot10^{-6}$ (ВГЩМ, G=5 г); $2\cdot10^{-5}$ (LiF, G=2 г); $3\cdot10^{-5}$ (соли кадмия, G=1 г); $5\cdot10^{-5}$ (вольфраматы, G=1 г)	Обработка галогенидов щелочных металлов конц. H_2SO_4; растворение вольфраматов в растворе лимонной кислоты; экстракционно-фотометрическое определение (ЭФО)	Комплекс Fe(II) с 1-нитрозо-2-нафтолом, экстрагируемый изоамиловым спиртом ($\varepsilon=2.16\cdot10^4$ при 700 нм) [6, 10, 11, 12] или смесью $CHCl_3$ с трибутилфосфатом ($\varepsilon=1.79\cdot10^4$ при 750 нм) [7]	0.05 для $10C_{lim}$	[6...12]**
Fe	$AlNH_4(SO_4)_2\cdot12H_2O$ (сырьё для монокристаллов)	C_{lim} (мас.%) $2\cdot10^{-5}$ (ЭФО, G=1 г); $1\cdot10^{-6}$ (ЭФО с предварительным кристаллизационным концентрированием, G=30 г)	Концентрирование Fe при помощи ННК легкоплавкого расплава препарата, подкисленного H_2SO_4; ЭФО***	Комплекс Fe(II) с батофенантролином, экстрагируемый из виннокислого раствора изоамиловым спиртом ($\varepsilon=2.26\cdot10^4$ при 533 нм)	0.05 для $1\cdot10^{-4}$ мас.% Fe (ЭФО) и для $5\cdot10^{-6}$ мас.% Fe (ННК+ +ЭФО)	[13]**

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Al	ВГЩМ, KH_2PO_4 (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim}, мас.% $6 \cdot 10^{-6}$ (ВГЩМ, G=1.5 г); $5 \cdot 10^{-5}$ (KH_2PO_4, G=0.2 г)	Обработка препаратов раствором HCl (1:1) и выпаривание до влажных солей	Комплекс Al(III) с хромазуролом С в присутствии тритона Х-100	0.04...0.06 для $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% Al в ВГЩМ и для $4 \cdot 10^{-4}$ мас.% Al в KH_2PO_4	[14]
Cu, Ni, Fe, Mn	ВГЩМ, LiF, CaF_2, CaI_2 (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim} в ВГЩМ (G=5 г, q=1 см^2) $1 \cdot 10^{-6}$ мас.%	Обработка препаратов конц. H_2SO_4, последовательные ЭФО Cu и Ni из тартратной среды при оптимальных pH; экстракционное отделение дитизонатов сопутствующих элементов; последовательные ЭФО Fe и Mn	$Cu(DEDTC)_2$ в $CHCl_3$ (ε=1.3·10^4 при 436 нм, реагент – $Pb(DEDTC)_2$); комплекс Ni с α–фурилдиоксимом в $CHCl_3$ (ε=1.9·10^4 при 438 нм); комплекс Fe(II) с батофенантролином в $CHCl_3$ (ε=2.26·10^4 при 533 нм); комплекс Mn(II) с тиооксином в CCl_4 (ε=1.6·10^4 при 418 нм)	0.02 для $1 \cdot 10^{-5}$...$1 \cdot 10^{-4}$ мас.% Cu и Ni; 0.07 для $4 \cdot 10^{-6}$...$4 \cdot 10^{-5}$ мас.% Fe; 0.06 для $8 \cdot 10^{-6}$...$8 \cdot 10^{-5}$ мас.% Mn в NaCl	[15]

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Cu, Fe	CsI (сырьё для монокристаллов)	C_{lim} (мас.%): $2\cdot10^{-6}$ (Cu); $1\cdot10^{-6}$ (Fe) (двухволновая спектрофотометрия водного концентрата, G=38 г, q=1 см²)	Концентрирование Cu и Fe при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава	Комплексы Cu(I) с 2,2'-бицинхониновой кислотой и Fe(II) с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой в водном растворе; эффективные значения ε: при 690 нм $2.16\cdot10^4$ (Fe) и $<5\cdot10^2$ (Cu); при 560 нм $2.96\cdot10^3$ (Fe) и $7.32\cdot10^3$ (Cu);	0.1 (Cu) и 0.06 (Fe) для $5\cdot10^{-6}...1\cdot10^{-5}$ мас.% определяемого элемента	[16; 17, с. 125]
Сумма Cu, Pb, Bi, Cd, Zn, Mn, Fe	ВГЩМ, LiF (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim} (количество вещества эквивалента, моль, на 100г образца) в ВГЩМ: ЭФО-1, (G=5 г) – $3\cdot10^{-7}$ [18]; ЭФО-2, (G=5 г) – $1\cdot10^{-7}$ [17, с.134, 19]; в LiF: ЭФО-1, (G=1 г) – $1.5\cdot10^{-6}$ [18]	Обработка препаратов конц. H_2SO_4, экстракция из цитратной среды при оптимальном pH комплексов определ. элементов из органической фазы ионами Cu(II) – ЭФО-1 или Hg(II) – ЭФО-2	ЭФО-1: $Cu(DEDTC)_2$ в $CHCl_3$ (ε=$1.3\cdot10^4$ при 436 нм); ЭФО-2: $Hg(DEDTC)_2$ в $CHCl_3$ (ε=$3\cdot10^4$ при 280 нм)	0.05...0.09 для количества вещества эквивалента, моль, на 100 г образца суммы определяемых элементов $10^{-6}...10^{-5}$	[17, с. 134; 18; 19]

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Cd	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (сырьё для монокристаллов)	$4 \cdot 10^{-3}$ мас.% (ЭФО с предварительным кристаллизационным концентрированием, G=10 г)	Концентрирование Cd при помощи ННК легкоплавкого расплава препарата, подкисленного HNO_3; ЭФО*** из щелочной среды, содержащей тартрат-ионы	Комплекс Cd с дитизоном, экстрагируемый CCl_4 ($\varepsilon = 8.8 \cdot 10^4$ при 520 нм)	0.14 для $2 \cdot 10^{-2}$ мас.% Cd	[17, с. 140]
Ti	LiF:Ti (монокристаллы и исходное сырьё)	$5 \cdot 10^{-4}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% (G=0.2 г)	Препарат растворяют в разб. H_2SO_4	Комплекс Ti(IV) с диантипирилметаном (солянокислый раствор реагента); рабочая длина волны 380 нм	0.04 для $5 \cdot 10^{-3}$ мас.% Ti	[20]
Nb	LiF:Nb (монокристаллы и исходное сырьё)	$5 \cdot 10^{-4}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% (G=0.2 г)	Препарат растворяют в разб. H_2SO_4, вводят раствор винной кислоты	Комплекс Nb(V) с люмогаллионом, образующийся при нагревании раствора; рабочая длина волны 520 нм	0.1 для $1 \cdot 10^{-2}$ мас.% Nb	[20]
W	LiF:W (монокристаллы и исходное сырьё)	$5 \cdot 10^{-4}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% (G=0.2 г)	Препарат растворяют в разб. H_2SO_4 в присутствии ортофосфорной кислоты; W(VI) в кислой среде восстанавливают до W(V) $SnCl_2$	Ионный ассоциат роданидного комплекса W(V) с цетилтриметиламмонием, экстрагируемый $CHCl_3$ (рабочая длина волны 400 нм)	0.05 для $3 \cdot 10^{-3}$ мас.% W	[20]

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Eu	CaI_2:Eu; SrI_2:Eu; BaI_2:Eu (монокристаллы и исходное сырьё)	$8\cdot10^{-4}...2\cdot10^{-2}$ мас.% (G=1 г)	Препарат растворяют в растворе аскорбиновой кислоты и после создания оптимальной кислотности (pH 4.5) выполняют ЭФО	Катионный комплекс Eu(III) и однозарядного аниона морина (1:2), который экстрагируют из слабокислой среды смесью изоамилового спирта и ТБФ в присутствии перхлорат-ионов (ε=$4.74\cdot10^3$ при 470 нм)	0.03...0.06 (для $1\cdot10^{-3}...1\cdot10^{-2}$ мас.%)	[21]**
Eu	ZnS:Eu; MoO_3:Eu (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim}=$5\cdot10^{-4}$ мас.% (G для ZnS – 0.7 г, для MoO_3 – 1 г)	ZnS растворяют в разб. HCl, MoO_3 – в щелочном растворе и после создания оптимальной кислотности выполняют ЭФО	Комплекс Eu(III) с морином (H_3B) состава $[Eu(OH)_2H_3B]^-$, который экстрагируют из щелочной среды смесью изоамилового спирта и ТБФ (ε=$3.17\cdot10^4$ при 435 нм)	Для $5\cdot10^{-4}...5\cdot10^{-3}$ мас.% Eu в ZnS – 0.04, в MoO_3 – 0.16	[22]**

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
РЗЭ (Ln), Y	Al_2O_3:Ln; Al_2O_3:Y (монокристаллы и исходное сырьё)	$1 \cdot 10^{-2}$...$2 \cdot 10^{-1}$ мас.% (G=0.1 г)	Сплавление препарата со смесью буры и соды, растворение плава в разб. HCl, экстракция РЗЭ или Y раствором ФМБП в $CHCl_3$ при оптимальном pH (в присутствии сульфосалициловой кислоты), реэкстракция РЗЭ или Y разб. HCl и ЭФО при оптимальном pH	Комплекс РЗЭ или Y с 5,7-дибром-8-оксихинолином, экстрагируемый $CHCl_3$ (рабочая длина волны 513 нм)	0.03 для $5 \cdot 10^{-2}$ мас.% РЗЭ	[23]
РЗЭ (Ln)	Плёнки халькогенидов РЗЭ	Элемент основы	Пленку взвешивают вместе с подложкой (погрешность $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ г), растворяют в разб. HCl и выполняют ЭФО	Комплекс Ln(III) с морином, экстрагируемый смесью изоамилового спирта и ТБФ; $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ при 460 нм: 7.30 (La), 8.95 (Ce), 8.60 (Pr), 10.5 (Nd), 10.6 (Sm), 11.2 (Eu), 10.1 (Gd), 10.9 (Tb), 9.10 (Dy), 10.7 (Ho), 9.84 (Er), 10.5 (Tm), 10.3 (Yb), 10.0 (Lu)	0.2 для плёнки массой $5 \cdot 10^{-4}$ г, содержащей ≈60 мас.% РЗЭ	[24]**

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Pt	Полиорганосилоксановый каучук (конструкционный материал для сцинтилляционных детекторов)	$1 \cdot 10^{-3}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% (G=1 г)	Остаток после минерализации каучука растворяют в смеси HF и HCl и отгоняют SiF_4, затем выполняют в кислой среде фотометрическое определение Pt	Смешанные хлоридные комплексы Pt(II) и Sn(II) в водном растворе (рабочая длина волны 403 нм)	0.02 для $1 \cdot 10^{-2}$ мас.% Pt	[25]
Pt	$Bi_4Ge_3O_{12}$ (монокристаллы и исходное сырьё)	$1 \cdot 10^{-4}$...$5 \cdot 10^{-2}$ мас.% (G=1 г)	Препарат растворяют при нагревании в царской водке, удаляют HNO_3, восстанавливают Pt (IV) в солянокислой среде $SnCl_2$ и выполняют ЭФО	Комплекс Pt(II) с дитизоном, экстрагируемый $CHCl_3$ (рабочая длина волны 720 нм)	0.03 для $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% Pt	[25]
Zr	Y_2O_3 (сырьё для монокристаллов)	$1.5 \cdot 10^{-4}$...$4 \cdot 10^{-2}$ мас.% (G=0.25 г)	Препарат растворяют в разб. HCl и при оптимальном pH выполняют ЭФО в присутствии аскорбиновой кислоты	Комплекс Zr(IV) с морином, экстрагируемый изоамиловым спиртом ($\varepsilon = 6.43 \cdot 10^4$ при 430 нм)	0.04 для $3 \cdot 10^{-4}$...$3 \cdot 10^{-3}$ мас.% Zr	[26]**

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
Zr, Th	KCl (каменная соль)	$3\cdot10^{-5}$...$7\cdot10^{-4}$ мас.% для Zr; $6\cdot10^{-5}$...$2\cdot10^{-3}$ мас.% для Th; (G=1.5 г)	Препарат растворяют при нагревании в разб.HCl , экстрагируют диэтиловым эфиром хлоридные комплексы Fe(III), экстракт отбрасывают, остаток выпаривают до влажных солей, затем производят последовательное ЭФО Zr (pH водной фазы 0.9) и Th (pH 1.9).	Комплексы Zr ($\varepsilon = 6.43\cdot10^4$ при 430 нм) и Th ($\varepsilon = 7.34\cdot10^4$ при 420 нм) с морином, экстрагируемые изоамиловым спиртом	0.03 для $3\cdot10^{-4}$... $1\cdot10^{-3}$ мас.%Zr или Th	[27]**
U, Th	CsI (сырьё для монокристаллов)	C_{lim} для U и Th $5\cdot10^{-7}$ мас.% (G=35 г; q=1 см^2)	Концентрирование U иTh при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава; обработка концентрата конц. HNO_3; маскирование сопутствующих примесей; создание солянокислой среды; фотометрическое определение в одной части концентрата суммы U и Th после восстановления U(VI) до U(IV); фотометрическое определение Th в другой части концентрата	Комплексы Th (IV) и U(IV) с арсеназо III в водном растворе (рабочая длина волны 660 нм)	0.1(U),0.05 (Th) для$2\cdot10^{-6}$ мас.% определяемого элемента	[17, с. 126; 28]

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
B	KH_2PO_4 (монокристаллы и исходное сырьё)	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.% (G=1 г)	Препарат растворяют в воде и выполняют ФО при оптимальном pH в присутствии аскорбиновой кислоты	Бор-содержащий макробициклический комплекс Fe(II) с ниоксимом (Nx) $Fe(Nx)_3(BOH)_2$ в водном растворе ($\varepsilon=1.8\cdot10^4$ при 447 нм)	0.04 для $2\cdot10^{-3}$ мас.% B	[29]
NO_2^-, NO_3^-	NaI, CsI (сырьё для монокристаллов)	C_{lim}, мас.% $3\cdot10^{-5}$ (NO_2^-); $3\cdot10^{-4}$ (NO_3^-) при G=2 г	После растворения препарата выполняют ФО NO_2^-; для определения суммы NO_3^- и NO_2^- после растворения препарата восстанавливают NO_3^- до NO_2^- в кадмиевом редукторе и затем выполняют ФО NO_2^-	Азокраситель, образующийся в щелочной среде при сочетании продукта диазотирования п-аминобензойной кислоты и 8-оксихинолина (рабочая длина волны 439 нм)	0.15 для $5C_{lim}$ NO_2^- или NO_3^-	[30]
NO_3^-	LiF (монокристаллы и исходное сырьё)	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.% (G=0.2 г)	Препарат растворяют при нагревании в растворе, содержащем борную и серную кислоты; аналитическую форму получают в сернокислой среде при нагревании раствора в кипящей водяной бане	Изатин – продукт окисления нитратами индигокармина (рабочая длина волны 620 нм)	0.06 для $3\cdot10^{-3}$ мас.% NO_3^-	[31, 32]

Продолжение табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
NO_2^-, NO_3^-	CdO (сырьё для монокристаллов)	$C_{lim}=4\cdot10^{-4}$ мас.% NO_2^- или NO_3^- (G=0.1 г)	После растворения препарата в разб. H_2SO_4 выполняют ФО NO_2^-; для определения суммы NO_3^- и NO_2^- после растворения препарата восстанавливают NO_3^- до NO_2^- в кадмиевом редукторе и затем выполняют ФО NO_2^-	Азокраситель, образующийся в кислой среде при сочетании продукта диазотирования риванола и DND ($\varepsilon = 3.4\cdot10^4$ при 505 нм)	0.07 для $3\cdot10^{-3}...5\cdot10^{-3}$ мас.% NO_2^- или NO_3^-	[33]
NO_2^-, NO_3^-	WO_3 (сырьё для монокристаллов)	$C_{lim}=1\cdot10^{-4}$ мас.% NO_2^- или NO_3^- (G=0.1 г)	После растворения препарата в растворе NaOH выполняют ФО NO_2^-; для определения суммы NO_3^- и NO_2^- после растворения препарата восстанавливают NO_3^- до NO_2^- в кадмиевом редукторе и затем выполняют ФО NO_2^-	Азокраситель, образующийся в кислой среде при сочетании продукта диазотирования сульфаниловой кислоты и DND ($\varepsilon = 3.6\cdot10^4$ при 535 нм)	0.03 для $3\cdot10^{-3}...5\cdot10^{-3}$ мас.% NO_2^- или NO_3^-	[33]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
SO_4^{2-}	CsI (сырьё для монокристаллов)	$C_{lim}=2.5\cdot10^{-3}$ мас.% (ФТО, G=0.9 г); $C_{lim}=1\cdot10^{-4}$ мас.% (ФТО с предварительным кристаллизационным концентрированием, G=25 г, q=1 см²)	Концентрирование SO_4^{2-} при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава; ФТО SO_4^{2-} в водно-органическом растворе концентрата в присутствии аскорбиновой кислоты	Суспензия $BaSO_4$ в смешанном растворителе: вода+этанол+ +этиленгликоль (рабочая длина волны 360 нм)	0.08 для $5\cdot10^{-4}$ мас.% SO_4^{2-} (с предварительным кристаллизационным концентрированием)	[34]
As	Сточные воды	$3\cdot10^{-3}$...$1.2\cdot10^{-1}$ мг/л (из 25...30 мл исследуемой воды)	As(V) восстанавливают до As(III) при помощи KI в присутствии аскорбиновой кислоты; концентрируют As в виде комплекса с диэтилдитиокарбаминатом, экстрагируемого из сернокислого раствора хлороформом; экстракт минерализуют конц. HNO_3 и получают модибдомышьяковую кислоту при нагревании сухого остатка с молибдатом аммония в сернокислой среде	Продукт окисления тиокетона Михлера молибдомышьяковой кислотой в мицеллярном растворе неионогенных ПАВ - тритона-Х, синтанола или твин-80 (рабочая длина волны 640 нм)	0.08 для 0.04 мг/л As	[35]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
Cl^-	NaI, CsI, KI (сырьё для монокристаллов)	C_{lim}, мас.%: $3\cdot10^{-4}$ (в NaI при G=2.4 г) $2\cdot10^{-4}$ (в CsI и KI при G=2.7 г)	Препарат растворяют в воде и окисляют основу $NaIO_3$ в азотнокислой среде; в аликвотной части раствора (над осевшим кристаллическим иодом) восстанавливают избыток иодатов H_2O_2 в присутствии Mn(II) и удаляют выделившийся I_2 при нагревании раствора	Суспензия AgCl в азотнокислом водном растворе, стабилизированная диэтиленгликолем (рабочая длина волны 360 нм)	0.10...0.14 для содержаний $Cl^- \approx 5C_{lim}$	[36, 37]
Cl^-	KBr (монокристаллы и исходное сырьё)	$C_{lim}=2\cdot10^{-3}$ мас.% (G=0.55 г)	Препарат растворяют в воде и окисляют основу $KBrO_3$ в кислой среде при слабом нагревании, удаляя выделяющийся бром током очищенного воздуха	Суспензия AgCl в азотнокислом водном растворе, стабилизированная уксусной кислотой (рабочая длина волны 360 нм)	0.1 для $1\cdot10^{-2}$ мас.% Cl^-	[36, 37]
Cl^-	LiF (монокристаллы и исходное сырьё)	$C_{lim}=3\cdot10^{-4}$ мас.% (G=0.9 г)	Препарат растворяют при нагревании в растворе, содержащем борную и азотную кислоты	Суспензия AgCl в азотнокислом водном растворе, стабилизированная диэтиленгликолем (рабочая длина волны 360 нм)	0.1 для $1.5\cdot10^{-3}$ мас.% Cl^-	[36, 37]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
F^-, Cl^-	Алюмоиттриевый гранат, алюмомагниевая шпинель, синтетический корунд (монокристаллы)	C_{lim}, мас.% при G=1 г: $1\cdot10^{-4}$ (F^-) $1\cdot10^{-3}$ (Cl^-)	Препарат обрабатывают перегретым водяным паром в печи сопротивления, а образовавшиеся в результате пирогидролиза HF и HCl поглощают водой	Для Cl^- — суспензия AgCl в азотнокислом водном растворе, стабилизированная диэтиленгликолем; для F^- — неокрашенный комплекс с Al(III), при образовании которого уменьшается концентрация реагента — окрашенного комплекса Al(III) с арсеназо I	0.1...0.15 для содержаний определяемых анионов $\approx 5C_{lim}$	[38]
I^-	Сточные воды	C_{lim}=0.1 мг/л (из 25...30 мл исследуемой воды)	В солянокислом растворе иодиды окисляют до I_2 иодатами в присутствии иодфенолового красного, который при оптимальном pH и нагревании раствора взаимодействует с выделившимся иодом с образованием аналитической формы	Однозарядный анион иодфенолового синего (рабочая длина волны 600 нм)	0.06 для 0.2...1 мг/л I^-	[39]**

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
IO_3^-	NaI, CsI, CaI_2, NaI:Tl, CsI:Tl (монокристаллы и исходное сырьё)	$C_{lim}=2\cdot10^{-4}$ мас.% при G =1 г	NaI, CsI или CaI_2 растворяют в щелочном растворе, затем создают слабо кислую среду для образования I_3^- в результате реакции IO_3^- с избытком I^-, тотчас нейтрализуют раствор, чтобы предотвратить окисление I^- кислородом воздуха с участием H^+, и получают аналитическую форму. NaI:Tl или CsI:Tl растворяют в водном растворе иода, образовавшиеся иодидные комплексы Tl(III) и избыток иода экстрагируют *н*-бутанолом и отбрасывают; далее поступают, как при проведении анализа NaI.	Иод-крахмальный комплекс в водном растворе (рабочая длина волны 575 нм)	0.06...0.15 для $5\cdot10^{-4}$...$3\cdot10^{-3}$ мас.% IO_3^-	[40, 41]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
IO_3^-, O_2^{2-}	CsI:Na (монокристаллы и исходное сырьё)	C_{lim}, мас.%: $2\cdot10^{-6}$ (O_2^{2-}), $2\cdot10^{-5}$ (IO_3^-) при G_1 = 5 г, G_2 = 10 г	1) Навеску G_1 растворяют в щелочном растворе, затем создают слабо кислую среду для образования I_3^- в результате реакции IO_3^- с избытком I^-, тотчас нейтрализуют раствор, чтобы предотвратить окисление I^- кислородом воздуха с участием H^+, и измеряют оптическую плотность A_1 2) Навеску G_2 растворяют в щелочном растворе, затем вводят катализатор - молибдат аммония для прохождения реакции образования I_3^- с участием тех же компонентов в других условиях и измеряют оптическую плотность A_2 Содержания IO_3^- и O_2^{2-} рассчитывают из системы двух линейных уравнений	Ионы I_3^- в водном растворе (рабочая длина волны 360 нм)	0.08...0.2 — для $3\cdot10^{-5}$...$7\cdot10^{-5}$ мас.% O_2^{2-}; 0.2 — для $2\cdot10^{-5}$...$4\cdot10^{-5}$ мас.% IO_3^-	[42]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
Cu(III)	ВТСП керамика Y–Ba–Cu–Cu–O	1...10 мас.% Cu(III) (G=20...40 мг)	Препарат растворяют при перемешивании магнитной мешалкой в слабокислом буферном растворе в присутствии Co(II) и комплексона III	Комплекс Co (III) с комплексоном III в водной среде (рабочая длина волны 540 нм)	0.02...0.03 для 7...8 мас.% Cu (III)	[43]
Cu(III)	ВТСП керамика Y–Ba–Cu–Cu–O	1...10 мас.% Cu(III) (G=13...15 мг)	Препарат растворяют при перемешивании магнитной мешалкой в щелочном растворе в присутствии цитрата натрия, метилового красного и HBr; последний окисляется Cu(III) до Br_2	Неокрашенный продукт окисления метилового красного бромом в щелочной среде, при образовании которого уменьшается концентрация метилового красного (рабочая длина волны 540 нм)	0.02 для 2 мас.% Cu(III)	[44]
Сумма Cu(III) и Bi(V); Cu(III) и Tl(III)	ВТСП керамика Bi–Ca–Sr–Cu–O и Tl–Ba–Ca–Cu–O	$1 \cdot 10^{-4}$...$5 \cdot 10^{-3}$ моль/г (количество вещества эквивалента, моль, на 1 г пробы, G=0.1 г)	Препарат растворяют при перемешивании магнитной мешалкой в слабокислом буферном растворе в присутствии Co(II) и комплексона III	Комплекс Co (III) с комплексоном III в водной среде (рабочая длина волны 540 нм)	0.02...0.04 для $1 \cdot 10^{-4}$...$5 \cdot 10^{-3}$ моль/г Cu(III)+Bi(V)	[45, 46, 47]

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
Sr	ВТСП керамика Bi–Ca–Sr–Cu–O	Элемент основы	Образование аналитической формы при оптимальном pH в присутствии комплексона III, маскирующего Ca(II) и Cu(II,III)	Комплекс Sr(II) с хлорфосфоназо III (дифференциальная спектрофотометрия при 660 нм)	0.01	[48]

Принятые обозначения и сокращения: C_{lim} – предел определения; DEDTC – диэтилдитиокарбаминат; DND – оксалат N-диэтил-N'-(1-нафтил)-этилендиамина; G – масса препарата (в «прямых» методиках G соответствует массе вещества, от которой получают аналитический сигнал; в методиках с предварительным концентрированием G соответствует массе вещества, из которой концентрируют определяемый компонент); $q = 1 см^2$ – площадь поперечного сечения фотометрируемого раствора (в случае использования микрокювет с длиной оптического пути 5 см при объёме раствора 5 мл); ВТСП керамика – высокотемпературная сверхпроводящая керамика; ННК – низкотемпературная направленная кристаллизация; ПАВ – поверхностно-активное вещество; ТБФ – трибутилфосфат; ФМБП – 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5; ФО – фотометрическое определение; ФТО – фототурбидиметрическое определение; ЭФО – экстракционно-фотометрическое определение; ε – коэффициент молярного поглощения, $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$

** Исследованы равновесия, лежащие в основе фотометрического определения

***Последовательное применение двух методов концентрирования (ННК и экстракции) оправдано мешающим влиянием основы на ЭФО (см. разд. 3.3)

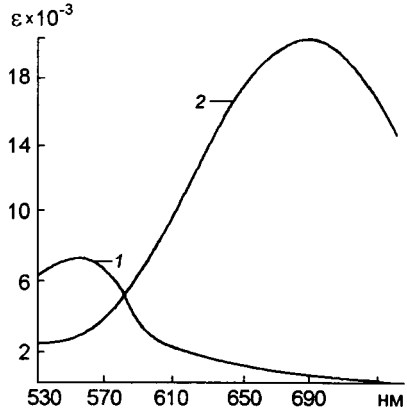


Рис. 6.1. Спектры поглощения комплексов меди (I) с 2,2′-бицинхониновой кислотой (*1*) и железа (II) с нитрозо-Н-солью (*2*). Коэффициенты молярного поглощения ε выражены в л·см$^{-1}$·моль$^{-1}$

ным методом анализа: многокомпонентная спектрофотометрия не получила заметного распространения, поскольку при её использовании трудно избежать систематических погрешностей, обусловленных взаимными влияниями компонентов пробы. Двухволновая спектрофотометрия, использованная для одновременного определения Cu и Fe в концентратах, получаемых после ННК эвтектики CsI–H_2O [16, 17, с. 125], основана на наличии почти не перекрывающихся полос поглощения используемых аналитических форм (рис. 6.1). Более перспективными оказались получившие развитие в Институте монокристаллов методы последовательного экстракционно-фотометрического определения нескольких элементов из одной пробы анализируемого вещества. Теоретические основы таких методов были рассмотрены в статье [49] и изложены в разд. 3.1. На примерах последовательного экстракционно-фотометрического определения Cu, Ni, Fe и Mn [15], а также Zr и Th [27] показана возможность применения такого подхода в практике анализа ФМ. Последовательное определение U и Th [17, с. 16; 28], а также NO_2^- и NO_3^- [30] основано на ином принципе – определении в первой пробе одной из этих примесей, а во второй – их суммы (после переведения второй примеси в реакционноспособную форму). Одновременное определение

IO_3^- и O_2^{2-} в монокристаллах CsI : Na основано на разном выходе аналитической формы с участием определяемых ионов при проведении одной и той же окислительно-восстановительной реакции в различных условиях [42].

Приведенные примеры показывают, что по своим возможностям молекулярная абсорбциометрия существенно отличается от таких методов элементного анализа, как атомная и рентгеновская спектрометрия, т.к. может использоваться для определения разных валентных форм и химических состояний контролируемых компонентов. Именно поэтому фотометрические методы находят широкое применение для определения анионов и других неметаллических примесей, включая химические аналоги основы и близкие по природе микропримеси [29...42].

Спектрофотометрия растворов оказалась эффективной и при определении катионов в разных степенях окисления, присутствующих в высокотемпературных сверхпроводниках и в значительной мере определяющих удивительные свойства этих материалов [43...47].

С помощью молекулярной абсорбциометрии оказалось возможным определять сумму примесей, выраженную количеством вещества эквивалента, отнесенного к фиксированной массе анализируемого вещества [17, с. 134; 18; 19]. Элементные методы анализа для таких определений непригодны.

Еще одной областью применения фотометрических методов в аналитическом контроле ФМ является определение «вульгарных» катионных примесей, в особенности Fe и Cu, попадающих в исследуемые вещества из конструкционных материалов и воздушной среды. Таким же путём пробы загрязняются «вульгарными» примесями в процессе анализа ФМ методами атомной спектрометрии. Это и обуславливает в данном случае предпочтительность фотометрических методов, не связанных с применением высоких температур и сложной металлоёмкой аппаратуры [6...13; 15; 16; 17, с. 125]. Заметим, что при фотометрическом определении примеси железа в ФМ необходимой стадией анализа оказалась кислотная обработка проб, даже если исследуемый материал относится к числу водора-

створимых веществ. Это обусловлено тем, что значительную часть указанной примеси в чистых веществах составляют малорастворимые оксидные формы железа(III), и без кислотной обработки результаты анализа оказываются заниженными.

Для определения микропримесей часто используются гибридные экстракционно-фотометрические методы, позволяющие определять весьма низкие содержания микрокомпонентов [6...13, 15, 16, 18, 19, 21...24, 26]. В комбинированных методах анализа, кроме жидкостной экстракции [35], для концентрирования использована низкотемпературная направленная кристаллизация [13; 16; 17, с. 125 и 140; 28], а также отгонка примесей в виде летучих соединений [38]. В некоторых случаях [15; 16; 34; 17, с. 87] низких пределов определения примесей методами, включающими операцию концентрирования, удалось достичь благодаря применению микрокювет с малым отношением объёма к длине оптического пути (см. разд. 3.1).

В Институте монокристаллов были предложены некоторые новые аналитические формы для фотометрического анализа: экстрагируемые органическими растворителями комплексы железа(II) с 1-нитрозо-2-нафтолом [6, 7] и комплексы ряда редких и рассеянных элементов с морином [50, 51], продукт диазотирования риванола — для определения нитрит- и нитрат-ионов [33], водорастворимый бор-содержащий макробициклический нитрозимат железа(II) — для определения бора [29], продукт окисления тиокетона Михлера молибдомышьяковой кислотой в мицеллярном растворе — для определения мышьяка [35].

Изучены равновесия, лежащие в основе ряда фотометрических определений: железа — с 1-нитрозо-2-нафтолом [11, 12] и 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батофенантролином) [13], Zr, Th и РЗЭ с морином [21, 22, 26, 27, 51, 52]. В табл. 6.2 представлены полученные нами характеристики равновесий 1-нитрозо-2-нафтола и морина в двухфазных системах, в табл. 6.3 — характеристики равновесий, относящихся к экстрагируемым комплексам металло-ионов.

Все исследованные комплексы являются координационно-ненасыщенными [53, с. 94], поэтому для экстракции использован

Таблица 6.2. Характеристики равновесий 1-нитрозо-2-нафтола и морина, в системах: вода – изоамиловый спирт (ионная сила I→0)

Реагент	Равновесие	Константа равновесия	Литература
1-нитрозо-2-нафтол (HB)	$B^- + H^+ \Leftrightarrow HB$	$\sigma = (9.3 \pm 0.7) \cdot 10^7$	[11]
	$HB \Leftrightarrow (HB)_o$	$P_0 = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^2$	
	$B^- \Leftrightarrow (B^-)_o$*	$P_1 = 1.3 \pm 0.2$	
Морин (H_5B)	$H_3B^{2-} + H^+ \Leftrightarrow H_4B^-$	$\sigma_1 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^9$	[52]
	$H_3B^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow H_5B$	$\sigma_2 = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{14}$	
	$(H_5B) \Leftrightarrow (H_5B)_o$	$P_0 = (9.3 \pm 0.8) \cdot 10^{2}$**	
	$H_4B^- \Leftrightarrow (H_4B^-)_o$*	$P_1 = 2.8 \pm 0.5$**	

* Противоион – K^+

** В случае использования в качестве органического растворителя 20%-ного раствора трибутилфосфата (ТБФ) в изоамиловом спирте $P_0 = (4.3 \pm 0.4) \cdot 10^3$, $P_1 = (8.9 \pm 0.3) \cdot 10^2$

такой активный растворитель, как изоамиловый спирт, способный замещать воду в координационной сфере комплекса. В ряде случаев растворитель содержал донорноактивную добавку – трибутилфосфат, влияние которого на экстрагируемость комплекса обусловлено синергетическим эффектом.

Установленные константы равновесий использовались для расчёта основных параметров методик экстракционно-фотометрического определения элементов. Так, в случае методики последовательного экстракционно-фотометрического определения циркония и тория в каменной соли [27] при расчёте учитывались равновесия гидролиза (кислотной ионизации аквакомплексов) определяемых элементов, образования и распределения их комплексов с морином (H_5B) в двухфазной системе, ионизации и

Таблица 6.3. Характеристики комплексов, используемых для экстракционно-фотометрических определений*

Определяемый металло-ион	Реагент*	pH	Ионная сила, моль/л	Противоион	Состав комплекса	lgK_{ex}**	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
Fe (II)	1-нитрозо-2-нафтол (HB)	4...7	0.2	K^+	$[FeB_3]^-$	0.94±0.05	[12]
Fe(II)	Батофенантролин (B)	4...5	0.3	Тартрат- и аскорбинат-ионы	$[FeB_3]^{2+}$	16.0±0.1	[13]
Zr(IV)	Морин (H_5B)	1...2	0.1	—	$[Zr(OH)_2(H_4B)_2]^0$	7.19±0.07	[26]
Th(IV)	Морин (H_5B)	1...2	0.1	ClO_4^-	$[Th(H_4B)_3]^+$	4.03±0.02	[27]
La(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[La(H_4B)_2]^+$	−2.76±0.03	[51]
Ce(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Ce(H_4B)_2]^+$	−2.25±0.05	[51]
Pr(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Pr(H_4B)_2]^+$	−2.13±0.03	[51]
Nd(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Nd(H_4B)_2]^+$	−1.81±0.03	[51]
Sm(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Sm(H_4B)_2]^-$	−1.43±0.01	[51]
Eu(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Eu(H_4B)_2]^+$	−1.29±0.05	[21, 51]

Продолжение табл. 6.3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Eu(III)	Морин (H_5B)	≥8.5	0.03	NH_4^+	$[Eu(OH)_2(H_3B)]^-$	−20.3±0.1	[22]
Gd(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Gd(H_4B)_2]^+$	−1.27±0.03	[51]
Tb(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Tb(H_4B)_2]^+$	−1.22±0.03	[51]
Dy(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Dy(H_4B)_2]^+$	−1.13±0.03	[51]
Ho(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Ho(H_4B)_2]^+$	−1.10±0.01	[51]
Er(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Er(H_4B)_2]^+$	−1.00±0.01	[51]
Tm(III)	Морин (H_5B)	4...5	0.03	ClO_4^-	$[Tm(H_4B)_2]^+$	−0.90±0.03	[51]
Yb(III)	Морин (H_5B)	4...5	→ 0	ClO_4^-	$[Tb(H_4B)_2]^+$	−0.96±0.08	[51]
Lu(III)	Морин (H_5B)	4...5	→ 0	ClO_4^-	$[Lu(H_4B)_2]^+$	−1.00±0.02	[51]

*При изучении равновесий с участием Fe(II), Zr(IV) и Th(IV) органическим растворителем служил изоамиловый спирт, в остальных случаях – 20%-ный раствор ТБФ в изоамиловом спирте; отношение объёмов водной и органической фаз V_w/V_o для комплексов Fe (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом и батофенантролином было равно 1:1, в остальных случаях – 10:1

** K_{ex} – константа экстракции

распределения H_5B. Рассчитывали начальную концентрацию реагента (C_B), при которой фактор извлечения элемента равен R.

Расчётная формула для циркония:

$$C_B = 2RC_{Zr} + b\left[1 + hK^{-1}\left(1 + \frac{V_0}{V_W}P_0\right)\right], \qquad (6.1)$$

где C_{Zr} — начальная концентрация Zr(IV); h — активность ионов H^+ в водном растворе; V_W и V_0 — объёмы водной и органической фаз; $b = \sqrt{\frac{RC_{Zr}V_W}{k_{Zr}m_{Zr}h^{-2}\eta_2 V_0}}$ — равновесная концентрация ионов H_4B^- в водном растворе при извлечении Zr(IV); $m_{Zr} = C_{Zr}(1-R)\left(1 + K_1C + \sum_{q=1}^{4} h^{-q}\eta_q\right)^{-1}$ — равновесная концентрация ионов Zr^{4+} в водном растворе; $K = \sigma_2\sigma_1^{-1} = 9.65\cdot10^{-6}$ — первая константа кислотной ионизации H_5B; $P_0 = 9.3\cdot10^2$ — константа распределения молекул реагента между изоамиловым спиртом и водой; $k_{Zr} = 1.6\cdot10^{23}$ — двухфазная константа устойчивости комплекса циркония с морином*; η_q — общая константа гидролиза ионов Zr^{4+} на q-той ступени ($\eta_1 = 1.1$; $\eta_2 = 5.9\cdot10^{-1}$; $\eta_3 = 2.2\cdot10^{-1}$; $\eta_4 = 3.5\cdot10^{-2}$); $K_1 = 2.0$ — константа образования монохлорокомплекса циркония; C — начальная концентрация хлорид-ионов в водном растворе.

Расчётная формула для тория:

$$C_B = 3RC_{Th} + b\left[1 + hK^{-1}\left(1 + \frac{V_0}{V_W}P_0\right)\right], \qquad (6.2)$$

---

* k_{Zr} соответствует равновесию $Zr^{4+} + 2H_4B^- + 2OH^- \Leftrightarrow [Zr(OH)_2(H_4B)_2]_{org}$, где H_4B^- — однозарядный анион морина, а индекс «org» относится к комплексу в органической фазе; k_{Th} соответствует равновесию $Th^{4+} + 3H_4B^- \Leftrightarrow \Leftrightarrow [Th(H_4B)_3]^+_{org}$

где C_{Th} – начальная концентрация Th(IV); $b = \sqrt[3]{\frac{RC_{Th}V_W}{k_{Th}m_{Th}V_0}}$ – равновесная концентрация ионов H_4B^- в водном растворе при извлечении Th(IV); $m_{Th} = C_{Th}(1-R)\left(1+\frac{V_0}{V_W}K_2C\right)^{-1}$ – равновесная концентрация ионов Th^{4+} в водном растворе; $k_{Th} = 1.0\cdot10^{28}$ – двухфазная константа устойчивости комплекса Th(IV) с морином; $K_2 = 2.2$ – константа образования монохлорокомплекса тория.

Расчёт показал, что при pH 0.9 и $V_W/V_0 = 5$ практически количественное извлечение циркония в присутствии тория (для циркония $R \geq 0.98$, для тория $R \leq 0.02$) достигается, если $4\cdot10^{-4} \leq C_B$ (моль/л) $\leq 8\cdot10^{-4}$. При pH 1.9 и $V_W/V_0 = 10$ для практически количественного извлечения Th(IV) (после отделения циркония) необходимо, чтобы $C_B \geq 6\cdot10^{-4}$ моль/л.

Исследовались метрологические характеристики всех методик, представленных в табл. 6.1; для всего диапазона определяемых содержаний было установлено отсутствие значимых систематических погрешностей.

При использовании монохроматического светового потока согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения ε_c аналитической формы, например, комплекса $M_\mu R_\rho$, её концентрации C_c и длине поглощающего слоя l. Если начальная концентрация реагента C_R достаточна для количественного выхода комплекса и избыток реагента не поглощает свет при рабочей длине волны, зависимость оптической плотности A от концентрации металло-иона C_M описывается уравнением:

$$A = (1/\mu)\varepsilon_c l C_M . \qquad (6.3)$$

В случае окрашенного реагента с коэффициентом молярного поглощения ε_R оптические плотности анализируемого раствора A_a

и раствора сравнения A_b, а также разностный аналитический сигнал ΔA выразятся соотношениями:

$$A_a = (1/\mu)\varepsilon_c l C_M + \varepsilon_R l\left[C_R - (\rho/\mu)C_M\right], \qquad (6.4)$$

$$A_b = \varepsilon_R l C_R, \qquad (6.5)$$

$$\Delta A = A_a - A_b = (1/\mu)(\varepsilon_c - \rho\varepsilon_R) l C_M. \qquad (6.6)$$

Можно видеть, что, вопреки распространённому мнению, контрастность цветной реакции зависит не от разности коэффициентов молярного поглощения комплекса и цветного реагента, а от их линейной комбинации, обусловленной стехиометрией окрашенного комплекса [54].

Показано [54, 55], что при наличии отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера непосредственные измерения оптической плотности анализируемого раствора относительно холостого приводят к значимым систематическим погрешностям в результатах анализа, если сигнал холостой пробы (обусловленный присутствием примеси в реагентах) отличается от нуля.

В общем случае зависимость оптической плотности A (пропускания T) от концентрации определяемого компонента C для непосредственной спектрофотометрии или фотоколориметрии можно представить следующим уравнением:

$$A = -\lg T = k_1 \varepsilon l C + k_2 + k_3 C^n, \qquad (6.7)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности между искомой концентрацией определяемого компонента С и равновесной концентрацией окрашенной аналитической формы с эффективным коэффициентом молярного поглощения ε; l — длина поглощающего слоя; k_2 — постоянная, характеризующая положительное или отрицательное отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера (из-за нескомпенсированного поглощения реагентов, кювет и т.п.); k_3 и n — параметры, характеризующие отклонение функции $A = f(C)$ от

линейности (вследствие немонохроматичности первичного излучения и особенностей состояния вещества в растворах). Обычно криволинейные градуировочные графики с хорошей степенью приближения являются параболами второго порядка, и тогда параметр n в уравнении (6.7) можно считать равным 2. Если C_0 – концентрация определяемого компонента в холостом растворе, то оптические плотности анализируемого (A_a) и холостого (A_0) растворов, измеренные относительно чистого растворителя, в соответствии с уравнением (6.7) выразятся формулами:

$$A_a = k_1 \varepsilon l (C + C_0) + k_2 + k_3 (C + C_0)^2, \qquad (6.8)$$

$$A_0 = k_1 \varepsilon l C_0 + k_2 + k_3 C_0^2, \qquad (6.9)$$

а разностный аналитический сигнал при непосредственном измерении оптической плотности анализируемого раствора относительно холостого опишется соотношением:

$$\Delta A = A_a - A_0 = k_1 \varepsilon l C + k_3 \left(C^2 + 2CC_0\right). \qquad (6.10)$$

Таким образом, в случае криволинейного градуировочного графика значение ΔA зависит не только от концентрации определяемого компонента, обусловленной его присутствием в исследуемом веществе, но и от его содержания в реагентах C_0. Это наглядно видно из схематического графика, представленного на рис. 6.2. Можно видеть, что измеренные значения оптической плотности ΔA_1 и ΔA_2, соответствующие одинаковым концентрациям определяемого компонента C, но разным значениям C_0, существенно различаются. Непосредственные измерения ΔA допустимы лишь при условии, что произведение $2k_3CC_0$ сравнимо с погрешностью измерения оптической плотности, т.е

$$2k_3CC_0 < 10^{-3}. \qquad (6.11)$$

Если это условие не выполняется, то следует последовательно измерять A_a и A_0, устанавливать по градуировочному графику

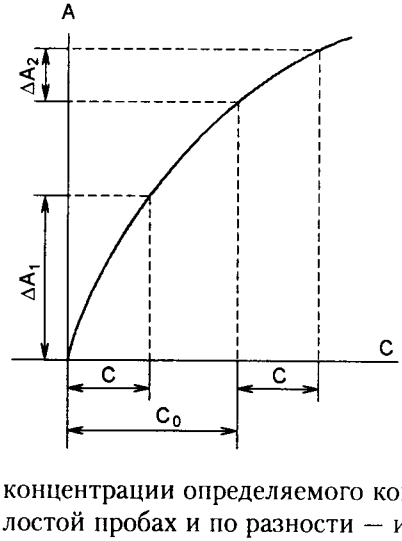


Рис. 6.2. Схема, иллюстрирующая зависимость оптической плотности A анализируемого раствора, измеренной относительно раствора холостой пробы, от концентрации определяемого компонента в растворе сравнения (C_0)

концентрации определяемого компонента в анализируемой и холостой пробах и по разности — искомую концентрацию, соответствующую содержанию компонента в исследуемом веществе.

Если выполнение условия (6.11) не удаётся обеспечить не только при выполнении анализов, но и при построении градуировочного графика, его строят при постоянной концентрации C_0, а затем по методу наименьших квадратов одновременно находят параметры градуировочного графика и неизвестное значение C_0.

Для определения одного из элементов основы — стронция — в ВТСП керамике Bi–Ca–Sr–Cu–O была использована дифференциальная спектрофотометрия [48]. Рассмотрение погрешностей этого варианта спектрофотометрического анализа показало [56], что его применение позволяет снизить не только инструментальную составляющую общей погрешности. В общем виде зависимость оптической плотности A (пропускания T) от концентрации определяемого компонента можно представить уравнениями (6.7) и (6.12), соответственно для непосредственной (абсолютной) спектрофотометрии и варианта дифференциальной спектрофотометрии –метода отношения пропусканий:

$$A_{rel} = -\lg T_{rel} = k_1 \varepsilon l \left(C - C_{comp}\right) + k_2 + k_3 \left(C - C_{comp}\right)^2, \qquad (6.12)$$

где C_{comp} – известная концентрация определяемого компонента в растворе сравнения с оптической плотностью A_{comp} (пропусканием T_{comp}); $A_{rel} = A - A_{comp}$ и $T_{rel} = T/T_{comp}$ – непосредственно измеряемые в методе отношения пропусканий значения оптической плотности и пропускания. Применение к уравнениям (6.7) и (6.12) закона накопления погрешностей позволило получить представленные в табл. 6.4 приближенные оценки относительных частных погрешностей абсолютного и дифференциального методов фотометрического измерения концентрации C. Из данных таблицы видно, что не только инструментальная составляющая общей погрешности, но и частные погрешности 2), 3), 4) в случае дифференциального метода ниже, чем при использовании метода абсолютной спектрофотометрии. Более того, при $C = C_{comp}$ погрешности 2), 3), 4) обращаются в нуль. Частная погрешность 6), обусловленная непостоянством концентрации раствора сравнения, невелика и в большинстве случаев может не учитываться. Таким образом, применение дифференциальной спектрофотометрии оправдано не только при определении относительно высоких концентраций компонентов (за счёт уменьшения инструментальной погрешности), но и при использовании в качестве аналитических форм медленно образующихся, недостаточно прочных или «выцветающих» комплексов, а также в случае невысокой воспроизводимости положения кювет при измерениях (например, микрокювет, имеющих небольшую площадь поперечного сечения). Вместе с тем, при определении микрокомпонентов зачастую доминирующей оказывается частная погрешность 5), характеризующая флуктуации общего фона. В подобных случаях выигрыш в точности при замене абсолютного метода дифференциальным может оказаться незначительным.

Простейшим вариантом методов, основанных на получении окрашенных аналитических форм, являются экспресс-тесты [57, 58, 59]. Представляется, что наиболее удобной формой аналитического теста является сорбент, который погружают в исследуемый раствор или на который наносят каплю раствора. Чаще всего

Таблица 6.4. Сравнение относительных частных погрешностей абсолютной и дифференциальной спектрофотометрии

Колеблющаяся величина	Абсолютный метод	Дифференциальный метод
1) Оптическая плотность A (колебания за счёт инструментальных погрешностей)	$\frac{0.434}{10^{-A}A}S_T$	$\frac{0.434}{10^{-A_{rel}}A}S_{T_{rel}}$
2) Выход соединения, поглощающего свет (k_1, k_3)	S_{k_1}/k_1 $\frac{C^2}{A}S_{k_3}$	$\left(1-C_{comp}/C\right)S_{k_1}/k_1$ $\frac{\left(C-C_{comp}\right)^2}{A}S_{k_3}$
3) Окраска соединения, поглощающего свет (ε)	$S_\varepsilon/\varepsilon$	$\left(1-C_{comp}/C\right)S_\varepsilon/\varepsilon$
4) Длина слоя, поглощающего свет (l)	S_l/l	$\left(1-C_{comp}/C\right)S_l/l$
5) Общий фон (k_2)	S_{k_2}/A	S_{k_2}/A
6) Концентрация раствора сравнения	—	S_{C_0}/C

такие методы применяют для обнаружения токсикантов в объектах окружающей среды. Однако их можно использовать и для экспрессного контроля состава технологических растворов в условиях производства ФМ. Так, при полуколичественном определении Fe(III) в растворах для выращивания монокристаллов дигидрофосфата калия предложено [60] восстанавливать Fe(III) до Fe(II) аскорбиновой кислотой, сорбировать комплекс Fe(II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином на пенополиуретане, модифицированном этим реагентом, а затем сравнивать окраску сорбата с предварительно изготовленной цветной шкалой. Предел обнаружения примеси железа, который оценивали по методу Н.П. Комаря, рассмотренному в разделе 1.3, оказался равным 0.03 мкг/мл, что вполне удовлетворяет требования технологии выращивания кристаллов дигидрофосфата калия.

Молекулярная абсорбциометрия, будучи одним из первых инструментальных методов анализа, сохраняет своё место в ряду широко используемых методов аналитического контроля ФМ. Прежде всего, это относится к определению примесей неметаллов, а также «вульгарных» примесей, содержащихся в конструкционных материалах и атмосфере. По-видимому, получат дальнейшее развитие простые тест-методы, пригодные для оперативного контроля сырья, полупродуктов и объектов окружающей среды в производственных условиях.

Литература

1. А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. Москва: Химия. 1974. 360с.

2. M.Mohai, G.Novak, E.Upor. Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis. Orlando, Fl.: Elsevier Health Sciences. 1985. 404p.

3. М.И.Булатов, И.П.Калинкин. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия. 1986. 432с.

4. H.Onishi. Photometric Determination of Traces of Metals. New York et al.: J.Wiley and Sons. 1990. 1734 p.

5. Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej . Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. 1998. 526 p.

6. А.Б.Бланк, А.М.Булгакова // Журн. аналит. химии. 1960. Т.15, №5. С.605.

7. А.Б.Бланк. Л.Э.Беленко // Материалы для оптических устройств и сцинтилляторов. Сб. научн. тр. №18. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1986. С.112.

8. Р.П.Панталер, Л.А.Шершнёва // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып.6(12). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1966. С. 85.

9. Н.Т.Сизоненко, А.Б.Бланк, А.М.Булгакова // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып.6(12). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1966. С.101.

10. А.Б.Бланк // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.65.

11. А.Б.Бланк, И.И.Фёдорова // Журн. аналит. химии. 1969. Т.24, №7. С.978.

12. А.Б.Бланк, И.И.Фёдорова, Л.Э.Тэтэ // Журн. аналит. химии. 1969. Т.24, №9. С.1367.

13. А.Б.Бланк, Н.И.Комишан, Н.Л.Хименко // Журн. аналит. химии. 1980. Т.35, №8. С.1540.

14. И.В.Пуляева, О.Э.Даниленко, Е.Г.Золотарская // Высокочистые вещества. 1994. №2. С. 143.

15. А.Б.Бланк // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып.6(12). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1966. С.7.

16. А.Б.Бланк, В.Г.Чепурная, Л.П.Экспериандова, В.Я.Вакуленко // Журн. аналит. химии. 1974. Т.29, №9. С.1705.

17. А.Б.Бланк. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. Москва: Химия. 1986. 184с.

18. А.Б.Бланк, Н.Т.Сизоненко, А.М.Булгакова // Журн. аналит. химии. 1963. Т.18, №9. С.1046.

19. А.Б.Бланк, Л.П.Экспериандова // Заводск. лабор. 1979. Т.45, №1. С.7.

20. Л.А.Егорова, Л.В.Гудзенко, А.К.Тимченко, Л.И.Авраменко // Заводск. лабор. 1993. Т.59, №6. С.13.

21. А.Б.Бланк, Л.Э.Беленко // Журн. аналит. химии. 1976. Т.31, №4. С.703.

22. А.Б.Бланк, Л.Э.Беленко // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №3. С.461.

23. Н.Т.Сизоненко, А.Я.Николенко, Л.А.Каулько, Г.Я.Антипова. Экстракционно-фотометрическое определение редкоземельных элементов и иттрия в окиси алюминия. Деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы. 1977. 6 с.

24. А.Б.Бланк, Л.Э.Беленко // Оптические и сцинтилляционные монокристаллы. Сб. научн. тр. №9. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. С.124.

25. Л.В.Гудзенко, О.В.Гайдук, Л.И.Авраменко // Заводск. лабор. 1993. Т.59. №11. С.4.

26. А.Б.Бланк, И.И.Миренская, Л.П.Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28, №7. С.1331.

27. А.Б.Бланк, И.И.Миренская, Л.М.Сатановский // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №6. С.1116.

28. Л.П.Экспериандова, И.Г.Коган, А.Б.Бланк // Монокристаллы, их получение и свойства. Сб. научн. тр. № 8. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. С.120.

29. T.I.Ivkova. R.P.Pantaler, A.B.Blank // Analyt. Chim. Acta. 1999. V.395. P. 213.

30. А.Б.Бланк, Л.И.Городилова, Л.С.Манжелий // Материалы для оптических устройств и сцинтилляторы. Сб. научн. тр. №18, Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1986. С.149.

31. А.Б.Бланк, А.М.Булгакова, А.Я.Николенко // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 17(23). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1969. С.17.

32. А.Б.Бланк, А.Я.Николенко, Л.П.Сухомлинова // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.167.

33. Т.И.Ивкова, Р.П.Панталер, Л.И.Городилова // Высокочистые вещества. 1993. №6. С.127.

34. А.Б.Бланк, В.Г.Чепурная // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27, №10. С.2035.

35. Л.В.Гудзенко, Р.П.Панталер, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №8. С.808.

36. А.Б.Бланк, Л.И.Афанасиади // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 6(12). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1966. С.55.

37. А.Б.Бланк, Л.И.Афанасиади, Л.П.Сухомлинова // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.159.

38. А.Б.Бланк, Л.И.Афанасиади // Получение и исследование оптических и сцинтилляционных материалов. Сб. научн. тр. №12. 1984. С.85.

39. О.В.Гайдук, Р.П.Панталер, А.Б.Бланк // Вестн. Харьк. ун-та. 1999. №454. Химия. Вып.4(27). С. 111.

40. Л.С.Манжелий, Г.С.Плотникова, Л.М.Никитина // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 6(12). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1966. С.66.

41. Л.С.Манжелий, А.М.Булгакова, Л.М.Никитина // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.146.

42. А.Б.Бланк, Л.П.Экспериандова // Физика и химия оптических и сцинтилляционных материалов. Сб. научн. тр. № 14. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1985. С. 144.

43. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.17.

44. О.В.Гайдук, Р.П.Панталер, Л.И.Филиппович, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №1. С.!02.

45. А.Б.Бланк, Н.Б.Лебедь, Р.П.Панталер // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.21.

46. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь, Л.А.Квичко, И.И.Миренская, С.Ю.Сумароков, А.Б.Бланк // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т.3, №5. С.934.

47. R.P.Pantaler, N.B.Lebed', A.B.Blank // Bull. Mater. Sci. 1991. V.14, No.3. P.723.

48. O.V.Gayduk, A.B.Blank // Functional Materials. 1996. V.3, No.2. P.227.

49. А.Б.Бланк // Тр. Комиссии по аналитической химии. 1965. Т.15. С.30.

50. А.Б.Бланк, И.И.Миренская, Э.С.Золотовицкая, Е.И.Яковенко // Журн. аналит. химии. 1971. Т.26, №4. С.656.

51. А.Б.Бланк, Л.Э.Беленко // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №1. С.65.

52. А.Б.Бланк, И.И.Миренская // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27, №10. С. 1883.

53. Ю.А.Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. Москва: Наука. 1968. 314с.

54. А.Б.Бланк //Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.1. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.136.

55.А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1965. Т.20, №1. С.3.

56. А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28, №7. С.1435.

57. Р.П.Панталер, Т.И.Ивкова, Л.В.Гудзенко, О.В.Гайдук, А.Б.Бланк // Вестн. Харьк. ун-та. 2001. №532. Химия. Вып. 7(30). С. 31.

58. Ю.А.Золотов, В.М.Иванов, В.Г.Амелин. Химические тест-методы анализа. Москва: эдиториал УРСС. 302с.

59. В.М.Островская, О.А.Запорожец, Г.К.Будников. Н.М.Чернавская. Вода. Индикаторные системы. Москва: ВИНИТИ РАН. 2002. 266с.

60. Т.И.Ивкова, Р.П.Панталер, А.Б.Бланк, Е.А.Решетняк, Ю.С.Ваховская // Международный форум "Аналитика и аналитики". Тезисы докл. Воронеж: Воронежская гос. технол. академия. 2003. Т.1. С.154.

Глава 7
Кинетические методы анализа

В последние годы область применения одноэлементных кинетических методов анализа заметно сузилась. Вместе с тем, пределы определения микрокомпонентов при помощи этих методов на 1...2 порядка ниже, чем в случае применения молекулярной абсорбциометрии [1...3]. Поэтому их используют для высокочувствительного и селективного определения некоторых примесей в материалах, обеспечивая решение аналитических задач, которые не удаётся решить другими доступными методами анализа. Аналитическим сигналом здесь служит скорость индикаторной химической реакции. В работах, выполненных в Институте монокристаллов (табл. 7.1), указанную скорость измеряют по возрастанию светопоглощения продукта реакции [4, 5, 10, 13...24, 26], по убыли во времени светопоглощения [9, 12] или флуоресценции [25] реагента, или же количества одного из компонентов кинетической реакции, определяемого титриметрически [11], а также по изменению температуры в ходе реакции [6, 7, 8]. Из данных таблицы можно видеть, что значительная часть предложенных кинетических методов относится к определению неметаллических примесей, для которых, как уже отмечалось в гл. 6, многие спектроскопические методы анализа малоэффективны.

Большинство использованных кинетических методов относится к числу каталиметрических, т.е. определяемым компонентом в этих методах является катализатор химической реакции. В известных

Таблица 7.1. Кинетические методики анализа ФМ*

Определяемые компоненты	Объекты анализа	Диапазон определяемых содержаний или C_{lim}	Пробоподготовка и концентрирование микрокомпонентов	Индикаторная реакция, осуществляемая при оптимальном значении pH	S_r	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Cu	CdS, KCl, NaCl	$C_{lim}=5\cdot10^{-7}$ мас.% (G=2 г)	Препарат растворяют при нагревании в конц. HCl, выпаривают раствор, экстрагируют $Cu(DEDTC)_2$ из слабокислого раствора в результате обменной реакции с $Pb(DEDTC)_2$ в $CHCl_3$, минерализуют экстракт при нагревании с конц. HNO_3 в присутствии NaCl и осуществляют индикаторную реакцию	Окисление 1,5-дифенил-3-аминопиразолина пероксидом водорода в слабощелочной среде, катализируемое Cu(II); измерение во времени светопоглощения синего продукта окисления при 680 нм	0.2 для $3\cdot10^{-6}$ мас.% Cu	[4]
V	ВГЩМ	$C_{lim}=5\cdot10^{-7}$ мас.% (G=0.1 г)	Хлориды и бромиды щелочных металлов растворяют в растворе, содержащем фосфорномолибденовую кислоту и HNO_3; иодиды щелочных металлов обрабатывают при нагревании конц. HNO_3; полученные растворы выпаривают, остатки растворяют в слабокислом буферном растворе и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемое V(V,IV) окисление 1,5-дифенил-3-аминопиразолина броматом калия в слабокислом растворе в присутствии активатора – 8-оксихинолина; измерение во времени светопоглощения красного продукта окисления при 530 нм	0.12 для $5\cdot10^{-6}$ мас.% V	[5]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
Co	CdS, ZnS, KCl, NaCl	$C_{lim}=1\cdot10^{-6}$ (G=1 г)	CdS или ZnS растворяют при нагревании в разб. HCl, полученный раствор выпаривают, остаток растворяют в слабокислом буферном растворе, прибавляют PAN, вводят HCl для разрушения комплексов Fe, Mn и др. металло-ионов, экстрагируют $CHCl_3$ комплекс Co с PAN, отмывают экстракт от ионов макрокомпонента и после минерализации осуществляют индикаторную реакцию. KCl или NaCl растворяют в слабокислом буферном растворе, прибавляют KIO_3 и PAN и далее поступают, как при анализе CdS или ZnS	Разложение H_2O_2 в щелочной среде, катализируемое комплексом Co(II) с 2-аминопиридином; регистрация изменения температуры в ходе реакции	0.12 для $2\cdot10^{-5}$ мас.% Co в CdS или ZnS	[6, 7]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
Mn	ВГЩМ	$C_{lim}=5\cdot10^{-6}$ мас.% (G=1 г)	Хлориды и бромиды щелочных металлов растворяют в воде; NaI разлагают при нагревании в конц. HNO_3; сопутствующие примеси (Fe, Co и др.) экстрагируют $CHCl_3$ в виде комплексов с PAN, экстракты отбрасывают; водные фазы упаривают, остатки растворяют в водном растворе 1,10-фенантролина и осуществляют индикаторную реакцию	Разложение H_2O_2 в щелочной среде, катализируемое комплексом Mn(II) с 1,10-фенантролином; регистрация изменения температуры в ходе реакции	0.08 для $1\cdot10^{-5}$ мас.% Mn(II)	[8]
Mn	KCl	$C_{lim}=1\cdot10^{-7}$ мас.% (G=0.5 г)	Препарат растворяют в в щелочном буферном растворе, осуществляют индикаторную реакцию в течение фиксированного времени и экстрагируют избыток красителя эриохрома чёрного Т *н*-амиловым спиртом	Окисление красителя эриохрома чёрного Т пероксидом водорода в щелочной среде, катализируемое Mn(II); по истечении фиксированного времени измерение синей окраски избытка красителя после его экстракции *н*-амиловым спиртом	0.15 для $2\cdot10^{-6}$ мас.% Mn(II)	[9]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
W	KCl	C_{lim}=5·10^{-6} мас.% (G=1 г)	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемая W реакция окисления рубеановодородной кислоты пероксидом водорода; измерение во времени светопоглощения раствора	0.14 для 1·10^{-5} мас.% W	[10]
Fe	CdS, CdSe, ZnS, ZnSe	C_{lim}=5·10^{-6} мас.% (G=1 г)	Препарат разлагают H_2SO_4 при нагревании, затем из ацетатного буферного раствора экстрагируют хлороформом комплекс Fe(III) с 1-нитрозо-2-нафтолом. После отгонки растворителя и минерализации остатка при помощи HNO_3 осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемая комплексом Fe(III) с триэтиленамином реакция разложения пероксида водорода, количество которого через фиксированное время определяют титриметрически (титрант $KMnO_4$)	0.05 для 1·10^{-5} мас.% Fe(III)	[11]
Mn, Fe, Co	KCl	C_{lim} 2·10^{-6} мас.% Fe, 2·10^{-7} мас.% Co и Mn (G=50 г)	Mn(II), Fe(III) и Co(II) концентрируют экстракцией CCl_4 из водного раствора препарата их комплексов с DEDTC, экстракт минерализуют при нагревании с H_2O_2 в кислой среде и осуществляют индикаторную реакцию при оптимальном для каждого определяемого элемента значении pH	Катализируемая Mn(II), Fe(III) и Co(II) реакция окисления дифенилкарбазона пероксидом водорода; измерение во времени светопоглощения растворов с последующим совокупным расчётом содержаний определяемых элементов по методу наименьших квадратов	0.3 для 3·10^{-6} мас.% Fe(III); 0.2 для 4·10^{-7} мас.% Co(II) и 4·10^{-7} мас.% Mn(II)	[12]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
CO_3^{2-}	KCl, KBr, CsI	C_{lim} $2 \cdot 10^{-4}$ мас.% в KBr, CsI (G=2.5 г); $5 \cdot 10^{-4}$ мас.% в KCl (G=1 г)	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемое карбонат-ионами образование в слабокислой среде комплекса Cr(III) с хромазуролом С; измерение во времени светопоглощения продукта реакции при 595 нм	0.1 для $5 \cdot 10^{-3}$ мас.% CO_3^{2-} в KCl; для $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% CO_3^{2-} в KBr и CsI	[13]
CO_3^{2-}	KCl, KBr, CsI	Анализ KBr или CsI: $C_{lim}=5 \cdot 10^{-4}$ мас.% при G=2.5 г; анализ KCl: $C_{lim}=1 \cdot 10^{-3}$ мас.% при G=1 г	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемое карбонат-ионами образование в слабокислой среде окрашенного комлекса Cr(III) с ксиленоловым оранжевым; измерение во времени светопоглощения продукта реакции при 550 нм	0.1 для $8 \cdot 10^{-3}$ мас.% CO_3^{2-} в KCl; для $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% CO_3^{2-} в CsI	[14]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
CO_3^{2-}	CsI	$C_{lim}=3\cdot10^{-5}$ мас.% (G=43.5 г)	CO_3^{2-} концентрируют при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава и осуществляют индикаторную реакцию в водном растворе концентрата	Катализируемое карбонат-ионами образование в слабокислой среде окрашенного комлекса Cr(III) с ксиленоловым оранжевым; измерение во времени светопоглощения продукта реакции при 550 нм	0.1 для $1\cdot10^{-4}$ мас.% CO_3^{2-}	[15]
CO_3^{2-}	KCl, NaI, CsI	Анализ NaI или CsI: $C_{lim}=1\cdot10^{-4}$ мас.% при G=2.5 г; анализ KCl: $C_{lim}=2\cdot10^{-4}$ мас.% при G=1 г	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемое карбонат-ионами образование в слабокислой среде окрашенного комлекса Cr(III) с эриохромцианином R; измерение во времени светопоглощения продукта реакции	0.1 для $1\cdot10^{-3}$ мас.% CO_3^{2-} в KCl; для $4\cdot10^{-4}$ мас.% CO_3^{2-} в NaI; для $2\cdot10^{-4}$ мас.% CO_3^{2-} в CsI	[16]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
CO_3^{2-}	KCl, KBr, CsI	Анализ CsI: $C_{lim}=1.5\cdot10^{-6}$ мас.% при G=19.7 г; анализ KBr: $C_{lim}=2\cdot10^{-6}$ мас.% при G=32 г; анализ KCl: $C_{lim}=4\cdot10^{-6}$ мас.% при G=27.5 г;	CO_3^{2-} концентрируют при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава и осуществляют индикаторную реакцию в водном растворе концентрата	Катализируемое карбонатионами образование в кислой среде окрашенного комплекса Al(III) с ксиленоловым оранжевым; измерение во времени светопоглощения продукта реакции при 540 нм	0.1 для содержания карбонатионов, составляющего 5 C_{lim}	[17]
PO_4^{3-}	NaI, CsI	$C_{lim}=2\cdot10^{-5}$ мас.% (G=10 г)	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Реакция образования комплекса Co(III) с нитрозо-R-солью, катализируемая фосфатионами в слабокислой среде в присутствии неиногенного ПАВ – тритона X-100; измерение во времени светопоглощения продукта реакции при 540 нм	0.1 для $5\cdot10^{-5}$ мас.% PO_4^{3-}	[18]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
SO_3^{2-}	KCl, KBr, $KClO_4$, Na_2SO_4	Для Na_2SO_4 $C_{lim}=1\cdot10^{-5}$ мас.% (G=4 г)	SO_3^{2-} концентрируют при помощи ННК водного раствора препарата эвтектического состава и осуществляют индикаторную реакцию в водном растворе концентрата	Кинетическая реакция восстановления сульфит-ионами комплексов Fe(III) с 1,10-фенантролином или 2,2'-дипиридилом; измерение во времени светопоглощения красного продукта реакции – комплекса Fe(II) с одним из указанных реагентов – при 510 нм (1,10-фенантролин) и 520 нм (2,2'-дипиридил)	0.1 для $5\cdot10^{-5}$ мас.% SO_3^{2-} в Na_2SO_4	[19]
SO_3^{2-}	Na_2SO_4, K_2SO_4, H_2SO_4	$C_{lim}=1\cdot10^{-4}$ мас.% (G=1 г)	Na_2SO_4 или K_2SO_4 растворяют в воде, H_2SO_4 нейтрализуют аммиаком и разбавляют водой. Затем осуществляют индикаторную реакцию в водно-этанольном растворе	Кинетическая реакция восстановления сульфит-ионами комплекса Fe(III) с 1,10-фенантролином в водно-этанольном растворе; измерение во времени светопоглощения красного продукта реакции – комплекса Fe(II) с 1,10-фенантролином – при 510 нм	0.05 для $1\cdot10^{-3}$ мас.% SO_3^{2-}	[20]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$	KCl, KNO_3, $CsNO_3$	Оценки C_{lim} составляют $4 \cdot 10^{-4}$ мас.% (определение SO_3^{2-}) и $3 \cdot 10^{-5}$ мас.% (определение $S_2O_3^{2-}$) при G 0.025...0.5 г	Препарат растворяют в водном растворе изопропанола (определение SO_3^{2-}) или ацетона (определение $S_2O_3^{2-}$) и осуществляют в водно-органической среде индикаторную реакцию	Кинетическая реакция восстановления сульфит- или тиосульфат-ионами слабо окрашенного комплекса Cu (II) с 2,2'-бицинхониновой кислотой до интенсивно окрашенного комплекса Cu(I) с тем же реагентом в присутствии ионов Mn(II); измерение светопоглощения продукта реакции во времени при 557 нм.	0.05 для содержаний определяемых ионов, составляющих 5 C_{lim}	[21, 22]
SO_4^{2-}	Al_2O_3	$C_{lim}=5 \cdot 10^{-6}$ мас.% (G=0.5 г)	Термическое разложение сульфатов путём нагревания препарата с десятикратным избытком флюса (WO_3) при 1100 °C в токе аргона; улавливание продуктов разложения водным раствором изопропанола и осуществление в водно-органической среде индикаторной реакции	Кинетическая реакция восстановления сульфит-ионами слабо окрашенного комплекса Cu (II) с 2,2'-бицинхониновой кислотой до интенсивно окрашенного комплекса Cu(I) с тем же реагентом в присутствии ионов Mn(II); измерение светопоглощения продукта реакции во времени при 557 нм.	0.05 для $3 \cdot 10^{-5}$ мас.% SO_4^{2-}	[23]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
Se	Сточные воды производства монокристаллов CdSe, ZnSe	$C_{min}=2\cdot10^{-3}$ мг/л (из 5 мл воды)	Осуществляют индикаторную реакцию после синтеза в пробе исследуемой воды комплекса Fe(II) с EDTA	Реакция востановления нитратов до NO_2^- комплексом Fe(II) с EDTA с последующим измерением окраски азосоединения, образующегося после прибавления реактива Грисса	0.13 для $5\cdot10^{-2}$ мг/л Se	[24]
ClO_3^-	KCl	$C_{lim}=1\cdot10^{-5}$ мас.% (G=1 г)	Препарат растворяют в воде и осуществляют индикаторную реакцию	Кинетическая реакция окисления хлорат-ионами риванола в слабокислой среде в присутствии активатора – V(III) с образованием нелюминесцирующего продукта; измерение флуоресценции риванола во времени	0.07 для $2\cdot10^{-5}$ мас.% ClO_3^-	[25]

Продолжение табл. 7.1.

1	2	3	4	5	6	7
Атмосферный воздух	I_2, I^-	0.01...3 мг/м^3 (из пробы воздуха объёмом 20 л)	Барботируют анализируемый воздух через поглотительную склянку с раствором $NH_2OH \cdot HCl$; прибавляют к полученному раствору пирофосфат натрия и осуществляют индикаторную реакцию	Катализируемая иодид-ионами реакция окисления *о*-фенилендиамина пероксидом водорода в сернокислой среде; измерение во времени светопоглощения продуктов окисления *о*-фенилендиамина при 490 нм.	0.08 для $3 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3 иода	[26]

*Принятые обозначения и сокращения: ВГЩМ – водорастворимые галогениды щелочных металлов; ННК – низкотемпературная направленная кристаллизация; PAN – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; EDTA – этилендиаминтетраацетат; DEDTC – диэтилдитиокарбаминат; G – масса препарата (в «прямых» методиках G соответствует массе вещества, от которой получают аналитический сигнал; в методиках с предварительным концентрированием G соответствует массе вещества, из которой концентрируют определяемый компонент). Для осуществления индикаторных реакций (кроме реакции окисления эриохрома чёрного Т пероксидом водорода [9]) использовали сосуд-смеситель с тремя отростками, предложенный Л.И.Бударины м [1, с.47]. Градуировочным графиком служила зависимость скорости кинетической реакции, рассчитанной по методу тангенсов [1, с.48], от концентрации (содержания) определяемого компонента

каталиметрических методах в качестве индикаторных чаще всего используются окислительно-восстановительные реакции. Такие реакции нашли применение и в наших работах [4...12, 24, 26].

Наряду с ними, в Институте монокристаллов в качестве индикаторных было предложено использовать медленно протекающие реакции замещения лигандами молекул воды в координационной сфере металло-иона [13...18]. При определении фосфат-ионов [18] образованию продукта реакции – комплекса Co(III) с нитрозо-R-солью – предшествует окисление Co(II) присутствующими в системе окислителями. Установлено, что пределы определения CO_3^{2-} и PO_4^{3-} удаётся снизить в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ. В случае определения CO_3^{2-} с использованием реакции образования комплекса Al(III) с ксиленоловым оранжевым такое действие оказывает катионоактивное поверхностно-активное вещество – бромид цетилпиридиния [27], в случае определения PO_4^{3-} – некоторые неионогенные и анионоактивные ПАВ [18].

Наряду с каталиметрическими методами для анализа ФМ использованы кинетические реакции восстановления слабоокрашенных комплексов Fe(III) или Cu(II) определяемыми ионами (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) с образованием интенсивно окрашенных комплексов Fe(II) или Cu(I) с теми же лигандами [19...23], а также реакция окисления хлорат-ионами люминофора – риванола с образованием нелюминесцирующего продукта [25].

Обнаружено, что скорость медленных кинетических реакций [20...23] заметно возрастает, а пределы определения SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ уменьшаются в смешанных водно-органических растворителях.

Известные кинетические методы анализа являются одноэлементными. В Институте монокристаллов показана возможность совокупного кинетического определения двух компонентов на основе аддитивности скоростей индикаторных реакций, протекающих одновременно. Так, для определения SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ сначала предложено измерять суммарную скорость восстановления комплекса Cu(II) с 2,2′-бицинхониновой кислотой указанными анионами, а затем маскировать сульфит-ионы формальдегидом и измерять

скорость реакции, в которой участвуют только тиосульфат-ионы [28]. Карбонаты и бораты удалось одновременно определять по катализируемой ими реакции образования комплекса Al(III) с ксиленоловым оранжевым [29], а карбонаты и фосфаты — по катализируемой ими реакции образования комплекса Co(III) с нитрозо-R-солью [30]; для обработки результатов использован математический аппарат, аналогичный тому, который применяют в многокомпонентной спектрофотометрии. Указанный подход использован в работе [12] для одновременного определения трёх тяжёлых металлов (Mn, Fe, Co), катализирующих реакцию окисления дифенилкарбазона пероксидом водорода. Подобные кинетические методы могут найти применение в аналитической химии функциональных метериалов.

Исследованы механизмы некоторых индикаторных реакций, для всех реакций, представленных в табл. 7.1, предложены возможные схемы их протекания. Так, показано [4], что окисление 1,5-дифенил-3-аминопиразолина (A) пероксидом водорода, катализируемое ионами Cu(II) в присутствии пиридина (Py) при pH 7.7...7.8, протекает с образованием свободных радикалов и комплексов переноса заряда по следующей схеме:

$$CuPy^{2+} + A \Leftrightarrow \left(CuPyA^{2+}\right)$$

$$\left(CuPyA^{2+}\right) \rightarrow CuPy^{+} + A^{\bullet} + P_1$$

$$CuPy^{+} + H_2O_2 \Leftrightarrow \left(CuPyH_2O_2^{+}\right)$$

$$\left(CuPyH_2O_2^{+}\right) \rightarrow CuPy^{2+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$$

$$2A^{\bullet} \rightarrow B$$

$$B + OH^{\bullet} \rightarrow B^{\bullet} + P_2$$

$$B^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow X + OH^{\bullet} + P_2$$

В этих уравнениях $A^{\bullet}$ — свободный радикал иминопиразолина; B — образующийся из этих свободных радикалов проме-

жуточный продукт окисления 1,5-дифенил-3-аминопиразолина; B$^{\bullet}$ – свободный радикал, возникающий при окислении промежуточного продукта B; X – конечный продукт окисления 1,5-дифенил-3-аминопиразолина; P_1 – ионы водорода, образующиеся при окислительно-восстановительной реакции в комплексе переноса заряда ($CuPyA^{2+}$); P_2 – молекулы воды, которые получаются при взаимодействии A$^{\bullet}$, B и B$^{\bullet}$ со свободными радикалами гидроксила и пероксидом водорода. Показано, что скорость рассматриваемой индикаторной реакции $d[X]/dt$ описывается уравнением:

$$d[X]/dt = k[A][H_2O_2]C_{Cu(II)}, \qquad (7.1)$$

где $k = (1.3 \pm 0.1)\cdot 10^{10}$ – средний каталитический коэффициент, $C_{Cu(II)}$ – общая концентрация Cu(II) в растворе.

Предложены схемы протекания индикаторных реакций для определения сульфит- и тиосульфат-ионов, в которых участвуют комплексы меди(I, II) с 2,2′-бицинхонинат-ионами (bic^{2-}) [21, 22]:

1) $$Cu^{2+} + 2bic^{2-} \Leftrightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{2-}$$

$$\left[Cu(bic)_2\right]^{2-} + Mn^{2+} \rightarrow \left[Cu(bic)_2 \ldots Mn\right]$$

$$\left[Cu(bic)_2 \ldots Mn\right] + H_2O \rightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{3-} + MnOH^{2+} + H^+$$

$$MnOH^{2+} + HSO_3^- \Leftrightarrow Mn(OH)(HSO_3)^+$$

$$Mn(OH)(HSO_3)^+ \rightarrow Mn^{2+} + OH^- + HSO_3^{\bullet}$$

$$\left[Cu(bic)_2\right]^{2-} + HSO_3^{\bullet} + H_2O \rightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{3-} + SO_4^{2-} + 3H^+$$

2) $$Cu^{2+} + 2bic^{2-} \Leftrightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{2-}$$

$$\left[Cu(bic)_2\right]^{2-} + Mn^{2+} \rightarrow \left[Cu(bic)_2 \ldots Mn\right]$$

$$\left[Cu(bic)_2 \ldots Mn\right] + H_2O \rightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{3-} + MnOH^{2+} + H^+$$

$$MnOH^{2+} + S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Mn(OH)(S_2O_3)$$

$$Mn(OH)(S_2O_3) \rightarrow Mn^{2+} + OH^- + S_2O_3^{\bullet-}$$

$$\left[Cu(bic)_2\right]^{2-} + S_2O_3^{\bullet-} \rightarrow \left[Cu(bic)_2\right]^{3-} + S_2O_3^{\bullet}$$

$$S_2O_3^{\bullet} + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

Для реакции Co(II) с нитрозо-R-солью R(NO)(OH), катализируемой фосфат-ионами [18], предложены две альтернативные схемы:

$$Co^{2+} + H_2PO_4^- \rightarrow CoH_2PO_4^+$$

$$CoH_2PO_4^+ + 3R(NO)OH^{2-} + 0.25O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Co\left[R(NO)O\right]_3^{6-} + 0.5H_2O + H_2PO_4^- + 2H^+$$

или

$$Co^{2+} + H_2PO_4^- \rightarrow CoH_2PO_4^+$$

$$CoH_2PO_4^+ + 3.25R(NO)OH^{2-} \rightarrow$$
$$\rightarrow Co\left[R(NO)O\right]_3^{6-} + 0.25H_2O + 0.25R(NH_2)OH^{2-} + H_2PO_4^- + 2H^+$$

По первой схеме Co(II) окисляется кислородом воздуха, по второй — избытком реагента.

Приведенные в этой главе примеры показывают, что кинетические методы, отличающиеся высокой чувствительностью и простотой аппаратурного оформления, существенно дополняют возможности других инструментальных методов анализа ФМ. Особенно это относится к анионным примесям, для определения которых отсутствуют достаточно чувствительные альтернативные методы.

Литература

1. К.Б.Яцимирский. Кинетические методы анализа. Москва: Госхимиздат. 1963. 190с.

2. С.У.Крейнгольд. Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. Москва: Химия. 1983. 190с.

3. Г. Мюллер, М.Отто, Г.Вернер. Каталитические методы в анализе следов элементов. Москва: Мир. 1983. 196с. / H.Müller, M.Otto, G.Werner. Katalische Methoden in der Spurenanalyse. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1980./

4. Р.П.Панталер, Л.А.Колесова // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 16(22). Москва: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ. 1969. С.78.

5. Р.П.Панталер, Л.Д.Черноморд // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С. 92.

6. Р.П.Панталер, Л.Д.Алфимова, А.М.Булгакова // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов. Вып.12. 1975. С.150.

7. Р.П.Панталер, Л.Д.Алфимова, А.М.Булгакова // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №5. С.946.

8. Р.П.Панталер, Л.Д.Алфимова, А.М.Булгакова // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №8. С.1584.

9. А.Б.Бланк, А.Я.Воронкова // Заводск. лабор. 1965. Т.31, №11. С.1299.

10. Р.П.Панталер, Л.Д.Алфимова // Монокристаллы, их получение и свойства. Сб. научн. тр. №8. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. С.132.

11. Р.А.Гейц, Р.П.Панталер, Л.А.Кузьминская // Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Вып.1. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1962. С.91.

12. И.Г.Перьков, Р.П.Панталер, Г.В.Арцебашев, А.В.Дрозд // Высокочистые вещества. 1989. №1. С.172.

13. Р.П.Панталер, И.В.Пуляева // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №10. С.1854.

14. Р.П.Панталер, И.В.Пуляева // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34, №2. С.287.

15. А.Б.Бланк, Р.П.Панталер, И.В.Пуляева, Л.П.Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №9. С.1771.

16. И.В.Пуляева, О.Э.Даниленко, Н.С.Арцибашева // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №6. С.664.

17. И.В.Пуляева, Л.И.Михайлова, Л.П.Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №1. С.85.

18. L.I.Mikhailova, I.V.Pulaeva, A.B.Blank // Anal. Letters. 2000. V.33, No 1. P.2091.

19. И.В.Пуляева, Н.Л.Егорова, Л.П.Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №6. С.662.

20. Н.Л.Егорова, А.Б.Бланк, И. В.Пуляева // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2000. №477. Химия. Вып.5(28). С. 61.

21. I.V.Pulayeva, N.l.Yegorova, l.P.Eksperiandova, A.B.Blank // Analyt. Chim. Acta. 1997. V.357. P.239.

22. I.V.Pulayeva, N.l.Yegorova, l.P.Eksperiandova, A.B.Blank // Talanta. 1998. V.47. P.213.

23. Н.Єгорова, С.Ніжанковський, А.Данько, С.Стецько // Вісник Львівськ. ун-ту. Серія фізична. 2001. Вип.34. С.200.

24. Н.Б.Лебедь, Р.П.Панталер // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, №3. С.452.

25. Т.И.Ивкова, Р.П.Панталер // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №3. С.298.

26. Л.А.Егорова, Р.П.Панталер, А.Б.Бланк // Заводск. лабор. 1995. Т.61, №7. С.9.

27. Л.И.Михайлова. А.Б.Бланк // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2002. №573. Химия. Вып.9(32). С. 92.

28. Н.Л.Єгорова. Кінетичне визначення аніонів, що містять сірку, в об'єктах навколишнього середовища та неорганічних матеріалах. Автореферат канд. дисертації. Одеса: Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України. 2002. 18с.

29. Л.И.Михайлова, И.В.Пуляева, Л.И.Авраменко // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №7. С. 745.

30. Л.І.Михайлова. Застосування каталітичних індикаторних реакцій комплексоутворення для визначення деяких оксигенвмісних аніонів в функціональних матеріалах. Автореферат канд. дисертації. Одеса: Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України. 2003. 16с.

Глава 8
Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа [1, 2] отличаются разнообразием, простотой и относительно невысокой стоимостью аппаратурного оформления. В отличие от атомной спектрометрии указанные методы не связаны с применением высоких температур, а характерные для них пределы обнаружения компонентов в ряде случаев существенно ниже. Электрохимические методы не относятся к числу элементных методов анализа, поэтому их удаётся использовать для определения разных валентных форм и фазовых состояний элементов. В Институте монокристаллов для анализа ФМ использованы различные варианты вольтамперометрии, кулонометрия некоторых газообразующих примесей (соединения углерода, серы и кислорода), а также ионометрия галогенид-ионов.

8.1. Вольтамперометрия

8.1.1. Вольтамперометрия с ртутным капающим электродом

Классическая полярография на постоянном токе с ртутным капающим электродом, имеющим период капания 3...4 с, и насыщенным каломельным электродом в качестве электрода сравнения нашла широкое применение в Институте монокристаллов для определения активирующих добавок в монокристаллах и ком-

позитах на основе галогенидов щелочных металлов. Этот метод использован для определения таллия в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl и CsI : Tl [3, 4, 5], а также таблетках светосоставов для газоразрядных металлогалогенных ламп [6]. Потенциал полуволны таллия $E_{1/2} = -0.50$ В практически не зависит от используемого фона (кислая, нейтральная, щелочная среды, аммиачный раствор, присутствие оксалатов, тартратов, цитратов и др. комплексообразователей). По-видимому, это обусловлено малой склонностью таллия(I) к гидролизу или образованию комплексных соединений. Наряду со специфической адсорбцией таллия на ртути это делает рассматриваемый метод незаменимым при определении таллия в характерном для указанных материалов диапазоне содержаний активатора ($2 \cdot 10^{-3}$...1 мас.% Tl в монокристаллах, миллиграммовые содержания Tl в таблетках). Образцы иодидов разлагали при нагревании концентрированной азотной, а затем серной кислотами [3]. Образовавшееся при такой обработке небольшое количество Tl(III) восстанавливали до Tl(I) сульфитом натрия. Полярографирование проводили в интервале потенциалов от −0.25 до −0.75 В в аммиачном растворе, содержащем 0.01 мас.% желатина, который подавляет максимумы на полярограммах. Предварительно из этого раствора током азота удаляли растворённый кислород. Градуировку осуществляли путём построения градуировочных кривых или использования метода добавок, позволяющего элиминировать различия макросостава анализируемых проб и влияние сопутствующих микрокомпонентов. Показано [6], что применение фонового электролита, содержащего этилендиамин, делает излишним добавление в анализируемый раствор восстановителя (сульфита натрия) и поверхностно-активного вещества (желатина) после кислотного разложения образца. Случайные погрешности определения таллия в сцинтилляционных монокристаллах в диапазоне содержаний $5 \cdot 10^{-3}$... $5 \cdot 10^{-1}$ мас.% характеризуются значениями S_r 0.004...0.07.

Показана возможность одновременного полярографического определения $1 \cdot 10^{-3}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% таллия и индия в сцинтилляцион-

ных монокристаллах CsI : In, Tl [4], а также в таблетках светосоставов массой 18...20 мг, содержащих иодиды этих элементов [6]. После разложения пробы концентрированной азотной кислотой остаток растворяли в фоновом электролите, содержащем аммиак, этилендиамин и хлорид калия, удаляли растворённый кислород и снимали полярограмму в интервале потенциалов от −0.25 до −1.35 В. Разность потенциалов полуволн индия и таллия на таком фоне составляет около 0.5 В, что вполне достаточно для разрешения полярографических волн этих элементов при их соизмеримых содержаниях в монокристаллах, а также для анализа таблеток светосоставов, содержащих 20...40-кратный избыток таллия. При определении индия в монокристаллах CsI : In в отсутствие таллия не требуется кислотное разложение проб, поскольку InI_3 растворим в воде. В этом случае в качестве фонового электролита предложено [4] использовать раствор $N_2H_4 \cdot HCl$. Полярографирование проводили без введения желатина в интервале потенциалов от −0.4 до −0.9 В после удаления кислорода из раствора током азота. В сцинтилляционных монокристаллах CsI : In, Tl и CsI : In для $1 \cdot 10^{-3}$...$1 \cdot 10^{-1}$ мас.% индия и таллия, а также в таблетках светосоставов, содержащих 0.2 мг InI и 3 мг TlI, значения S_r составили от 0.02 до 0.05.

Для определения европия в сцинтилляционных монокристаллах LiI : Eu использован косвенный полярографический метод, основанный на реакции вытеснения кадмия европием из его комплексоната в слабокислом ацетатном буферном растворе [7]. Вольтамперные кривые восстановления кадмия на ртутном капающем электроде регистрировали в интервале потенциалов от −0.4 до −0.8 В. Для протекания реакции обмена оказалось достаточным 10 мин. Измеренный в указанных условиях ток восстановления кадмия после вычитания холостого пропорционален концентрации европия в растворе. Для предварительного разложения образцов с отгонкой выделяющегося I_2 использовали смесь хлороводородной кислоты и пероксида водорода. Предел определения европия по этой методике равен $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, значение S_r для $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% европия составило 0.13.

Для решения некоторых задач в области анализа ФМ был использован метод переменнотоковой вольтамперометрии с медленнокапающим ртутным электродом (период капания 12...15 с) [5, 8, 9]. Несомненным преимуществом этого редко используемого режима, называемого однокапельным, является его экспрессность: на измерение затрачивается всего 1 мин. Достоинствами данного метода являются также простота экспериментальной техники, низкие пределы определения и высокая воспроизводимость результатов (S_r находится на уровне сотых и тысячных долей единицы). Определяемыми компонентами были кадмий ($C_{lim} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л), свинец ($C_{lim} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л) и таллий ($C_{lim} = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л), способные образовывать амальгамы со ртутью; сульфид-ионы, образующие на поверхности ртути HgS ($C_{lim} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л); ионы WO_4^{2-}, продукт восстановления которых адсорбируется на электроде и катализирует восстановление ионов водорода ($C_{lim} = 1.4 \cdot 10^{-9}$ моль/л). Показано, что условия поляризации электрода и регистрации вольтамперных кривых – начальное напряжение (E_0, В), амплитуда (ΔE, В), направление и скорость развёртки напряжения (V_S, мВ/с) – должны выбираться такими, чтобы выполнялись соотношения: $\tau_d \geq \tau_e + 10^{-3}\Delta E/V_S$, где τ_d и τ_e – период капания и время задержки, с. Линейность градуировочных графиков при изменении концентрации в пределах трёх-четырёх порядков позволила применить этот метод для определения кадмия и свинца в малых навесках сложных гранатов, выращенных раствор-расплавным методом, свинца – в плёнках Ленгмюра-Блоджетт на основе стеарата свинца, таллия – в сцинтилляционных плёнках на основе иодида цезия, вольфрама – при вещественном анализе оксида вольфрама (раздел 8.1.3), сульфид-ионов – в некоторых ВТСП материалах; тяжелых металлов – в воздухе рабочей зоны производств ФМ. Во всех случаях определениям предшествовало переведение образцов в растворы, содержащие фоновые электролиты оптимального состава.

Применение ртутных капающих электродов для вещественного анализа ФМ рассматривается в разделе 8.1.3.

8.1.2. Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) с использованием стационарного ртутного электрода клапанного типа или стационарного ртутного электрода на платиновом контакте относится к числу гибридных методов анализа. Инверсионно-вольтамперометрические измерения токов анодного окисления элементов после их концентрирования на стационарном электроде позволяют определять весьма низкие содержания компонентов без привлечения других методов концентрирования, что сокращает затраты времени на анализ и исключает возможные потери определяемых элементов или загрязнение проб из применяемых реагентов.

Одной из сложных задач аналитической химии ФМ является определение в них низких содержаний свинца. При инверсионно-вольтамперометрическом определении этой микрокопримеси в оксиде вольфрама(VI), используемом в качестве сырья при твёрдофазном синтезе вольфрамата кадмия для сцинтилляционных монокристаллов [10], в качестве растворителя и фонового электролита использовали гидроксид лития, поскольку в щелочных средах вольфрамат-ион полярографически неактивен. Измерения проводили в постояннотоковом режиме, индикаторным электродом служила стационарная капля ртути, электролитически осаждённая на платиновом контакте. При навеске WO_3 0.5 г предел определения свинца составил $5 \cdot 10^{-6}$ мас.%, значение S_r для $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% Pb было равно 0.08.

Присутствие значительного избытка таллия затрудняет определение микропримеси свинца многими аналитическими методами. Показано [11], что при помощи переменнотоковой ИВА удаётся определять низкие содержания Pb в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl, содержащих до 0.5 мас.% Tl, без предварительного разделения Pb и Tl. Наилучшим фоном, в котором потенциалы анодных пиков этих элементов различаются на 0.8 В, оказался раствор, содержащий NaOH и $NaClO_4$. Индикаторным электродом служила стационарная ртутная капля. Пробоподго-

товка образцов включала их разложение при нагревании концентрированной азотной кислотой с отгонкой выделившегося иода и удаление растворённого кислорода током азота. Методика позволила определять до $4 \cdot 10^{-6}$ мас.% Pb из 1 г исследуемого препарата, случайная погрешность для $2 \cdot 10^{-5}...8 \cdot 10^{-5}$ мас.% Tl характеризовалась значением $S_r = 9 \cdot 10^{-2}$.

Использование аммиачно-щелочного фонового электролита дало возможность определять низкие содержания Pb и Cd в монокристаллах NaI : Tl, в которых содержание Tl в $10^5...10^6$ раз превосходило содержания определяемых примесей [5]. Возможность такого анализа обусловлена смещением потенциалов анодных пиков определяемых элементов в щелочную область вследствие образования плюмбат-ионов и аммиаката кадмия.

Для инверсионного вольтамперометрического определения низких содержаний Pb в присутствии соизмеримых количеств Tl предложен [12] приём, в основе которого лежит способность ионов Pb(II) образовывать при оптимальном pH весьма прочные комплексы с комплексоном III, тогда как Tl(I) таких комплексов практически не образует. Очевидно, что в отсутствие комплексона III можно определять сумму Pb и Tl, а в его присутствии — только Tl.

При инверсионном вольтамперометрическом определении Pb в KOH [5] фоновым электролитом служил раствор матрицы, индикаторным электродом — стационарная ртутная капля, было достигнуто уникально низкое значение C_{lim}, которое составило $2 \cdot 10^{-7}$ мас.%.

ИВА была применена и для косвенного определения низких содержаний РЗЭ в ФМ с использованием реакций замещения ионами Tb(III), Sm(III) и Eu(III) ионов Pb(II), Cd(II) или Zn(II) в их комплексонатах [12, 13].

Известные вольтамперометрические методики, как правило, позволяют одновременно определять не более трёх-четырёх элементов, присутствующих в соизмеримых концентрациях. Однако в исследовании и производстве ФМ часто возникают задачи одновременного определения большего числа элементов при сильно

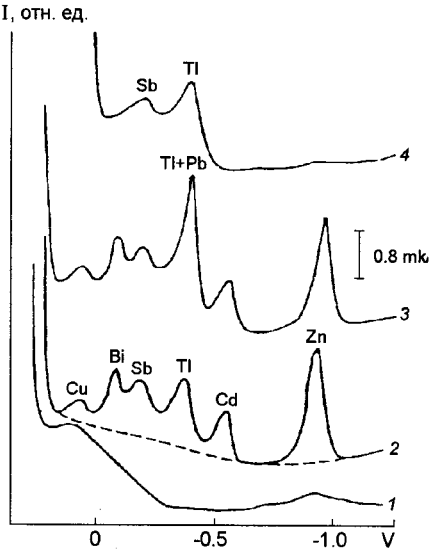


Рис. 8.1. Вольтамперограмма Zn, Cd, Pb, Tl, Sb, Bi и Cu в ацетатном буферном растворе (pH 5.2).
1 — фоновый электролит; *2* — фоновый электролит с добавками Zn (0.04 мг/л), Cd (0.04 мг/л), Tl (0.16 мг/л), Sb (0.4 мг/л), Bi (0.08 мг/л), Cu (0.008 мг/л); *3* — отличается от системы 2 добавкой 0.08 мг/л Pb; *4* — отличается от системы 3 добавкой 0.05 г комплексона III.
Условия измерений: потенциал накопления −1.25 В; время накопления 30 с; амплитуда развёртки +1.45 В; скорость развёртки 10 мВ/с; амплитуда переменного напряжения −20 мВ; время формирования ртутной капли 20×10 мс

различающихся их содержаниях. Для многоэлементного вольтамперометрического анализа таких систем в качестве фонового электролита был выбран ацетатный буферный раствор, имеющий слабую комплексообразующую способность и обеспечивающий (по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения) широкий диапазон потенциалов анодных пиков определяемых элементов. Показано [5, 8, 14...17], что в этом диапазоне есть возможность получать «спектр» анодных пиков Zn, Cd, Sb, Bi и Cu, а также суммарный пик Pb и Tl, который легко разрешается с помощью комплексона III (рис. 8.1). Варьирование условий поляризации и регистрации вольтамперных кривых позволило разрешать такие пары элементов, как Zn и Cd, Cd и Pb, Cd и Tl, Bi и Cu при значительных различиях их содержаний. Для всех определяемых элементов градуировочные графики в многокомпонентных системах сохраняют линейность в широком диапазоне концентраций (10^{-9}...10^{-5} моль/л). Это не только служит подтвержде-

Таблица 8.1. Предельные возможности многокомпонентной инверсионной вольтамперометрии ФМ и некоторых объектов окружающей среды

Элемент	Сцинтилляционные материалы (G=1 г), C_{min}, мас.%	Вода (из пробы объёмом 100 мл), C_{lim}, мг/л	Воздух (из пробы объёмом 300 л) C_{min}, мг/м^3
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cd	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Tl	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

нием отсутствия взаимных влияний элементов на результаты их определения, но и позволяет использовать для градуировки метод добавок, чтобы элиминировать влияние матрицы.

Исследование метрологических характеристик многокомпонентных инверсионно-вольтамперометрических методик показало, что случайные погрешности по критерию ω^2 имеют нормальное распределение и в рабочих диапазонах определяемых содержаний характеризуются значениями S_r 0.02...0.17. Выраженные в мг/л пределы определения C_{lim} для Cd, Pb, Tl, Sb и Bi, а также пределы обнаружения C_{min} для Cu и Zn составляют, соответственно, $2 \cdot 10^{-4}$, $2.2 \cdot 10^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$, $1.1 \cdot 10^{-2}$, $3.5 \cdot 10^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{-3}$ и $4.6 \cdot 10^{-3}$. Предельные возможности методик многоэлементного анализа сцинтилляционных материалов (NaI : Tl, CsI : Tl), природных и сточных вод, воздуха рабочей зоны и населённых мест представлены в табл. 8.1.

8.1.3. Применение вольтамперометрии для вещественного анализа ФМ

Наряду с определением элементов в разных диапазонах их содержаний вольтамперометрия позволила решать некоторые задачи, относящиеся к вещественному анализу ФМ, которому посвящена гл. 9.

Одной из таких задач было определение Eu(II) и Eu(III) в монокристаллах хлорида калия, легированных европием [18]. Из фонового электролита, содержавшего орто-фосфорную и хлороводородную кислоты, током азота удаляли растворённый кислород, затем растворяли навеску кристалла, перемешивая раствор током азота, и определяли Eu(III), восстанавливая его на ртутном капающем электроде (период капания 3...4 с) и измеряя ток восстановления в интервале потенциалов от −0.5 до −0.9 В. Для определения общего содержания европия окисляли содержавшийся в пробе Eu(II), продувая через раствор воздух, и снова регистрировали кривую восстановления Eu(III). Содержание Eu(II) рассчитывали по разности результатов определения общего и трёхвалентного европия.

Оксид вольфрама(VI), используемый для синтеза $CdWO_4$ и $PbWO_4$, может иметь дефицит кислорода вследствие присутствия в нём в виде примесей оксидов низших степеней окисления вольфрама. Материал состава $WO_{2.999}$ уже непригоден для синтеза вольфраматов кадмия и свинца. Для определения кислородного индекса в WO_x препарат растворяли при нагревании в атмосфере азота в водном растворе, содержавшем Fe(III), цитрат натрия, борную, серную и орто-фосфорную кислоты. Вследствие окисления W(V) ионами Fe(III) в системе появлялось эквивалентное количество Fe(II). Процесс окисления-восстановления Fe(II) — Fe(III) в данной среде протекает обратимо, и обе волны имеют общий потенциал полуволны ($E_{1/2}$ = −0.24 В). Концентрации Fe(II) и Fe(III) можно определять, соответственно, по анодной и катодной части полярографической кривой. Для анализа использовали

классическую полярографию, регистрируя анодно-катодные вольтамперограммы Fe(II)/Fe(III) в постояннотоковом режиме и интервале потенциалов от +0.3 до −0.3 В. Кислородный индекс в WO_x рассчитывали по результатам определения образовавшегося Fe(II). Система Fe(II)/Fe(III) оказалась очень чувствительной к изменению кислородного индекса: его изменение на 0.0002 приводит к увеличению высоты волны Fe(II) на 5 мм. Правильность результатов анализа была подтверждена методом варьирования навесок [8].

Для определения фазового состава оксида вольфрама [5, 8] и вольфрамата кадмия [19] использовали разные варианты вольтамперометрии с ртутным капающим электродом в сочетании с селективным растворением определяемых фаз.

Фазу основы в оксиде вольфрама растворяли в насыщенном растворе $Na_2C_2O_4$ при нагревании в атмосфере N_2. Для перевведения в раствор нерастворившейся части пробы, которая содержала примесные фазы, её обрабатывали раствором Na_2CO_3. В первом из полученных растворов определяли макроколичества W ($C_{lim} = 2 \cdot 10^{-1}$ мас.%, $S_r = 0.03$ для 79 мас.% W) методом классической полярографии в постояннотоковом режиме (интервал потенциалов от −0.3 до −0.8 В, фоновый электролит – раствор, содержащий $Na_2C_2O_4$, H_2SO_4 и желатин). Для определения микроколичеств W ($C_{lim} = 1 \cdot 10^{-4}$ мас.%, $S_r = 0.3$ для $4 \cdot 10^{-3}$ мас.% W) во втором растворе использовали переменнотоковый однокапельный режим (период капания 12 с, интервал потенциалов от −1.2 до −0.7 В; фоновый электролит – раствор $HClO_4$). Механизм вольтамперометрического определения W рассмотрен ниже.

Несвязанный CdO в $CdWO_4$ извлекали кипячением пробы с раствором муравьиной кислоты с последующим полярографированием полученного раствора. Для определения кадмия и вольфрама, который попадает в раствор из-за частичного растворения $CdWO_4$, использовали переменнотоковый режим с индикаторным медленнокапающим ртутным электродом (период капания 12...15 с). В трёхэлектродной ячейке электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспо-

могательным — насыщенный каломельный. В основе определения кадмия лежит непосредственное восстановление ионов Cd^{2+} на ртутной капле при её естественном отрыве. При определении вольфрама продукты восстановления WO_4^{2-}, адсорбируясь на поверхности ртутной капли, катализируют окисление водорода. Несмотря на различный механизм электродных процессов, воспроизводимость результатов измерения высот пиков для обоих процессов в широком интервале концентраций (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л) характеризуется значениями S_r 0.008...0.05. Пределы определения составляют для кадмия $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%, для вольфрама — $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Чтобы установить содержание несвязанного CdO в исследуемом вольфрамате, необходимо внести поправки в результаты определения Cd, обусловленные частичным растворением $CdWO_4$. Такие поправки можно сделать из результатов определения вольфрама, учитывая, что W и Cd из $CdWO_4$ переходят в раствор в эквимолярных количествах. Можно также использовать различие в кинетике растворения несвязанного CdO и $CdWO_4$: при последовательных обработках препарата свежими порциями растворителя CdO полностью переходит в первые порции раствора, а присутствие Cd в последующих порциях связано только с растворением основы. Внесение поправок практически не влияет на точность определения несвязанного CdO, поскольку устраняемая с помощью этих поправок систематическая погрешность сравнима со случайной погрешностью определения Cd в получаемых растворах.

8.2. Кулонометрическое определение газообразующих примесей в ФМ

Дистилляционно-кулонометрическое определение некоторых газообразующих примесей в ФМ рассматривалось в разд. 3.2. Характеристики этих методик представлены в табл. 8.2. Анализы выполняли на кулонометрических газоанализаторах АН-7560 (определения углерода и карбонат-ионов) и АС-7932 (определения

Таблица 8.2. Характеристики дистилляционно-кулонометрических методик определения газообразующих примесей в ФМ*

Определяемые компоненты	Объекты анализа	Диапазон определяемых содержаний или C_{lim}	Пробоподготовка, концентрирование аналитической формы и кулонометрическое определение газообразующей примеси	S_r	Литература
1	2	3	4	5	6
C	Порошки SiO_2, GeO_2, WO_3, Nb_2O_5; порошки и монокристаллы $LiNbO_3$, $CdWO_4$, $Bi_4Ge_3O_{13}$	$2\cdot10^{-3}$...$2\cdot10^{-2}$ мас.% (G=0.2 г)	Навески GeO_2, WO_3, Nb_2O_5 смешивали с флюсом ($LiBO_2$); SiO_2, $LiNbO_3$, $CdWO_4$, $Bi_4Ge_3O_{13}$ анализировали без флюса. Все пробы, кроме $CdWO_4$, прокаливали в токе кислорода при 1000 °C в течение 10 мин. Температура прокаливания $CdWO_4$ – 1350 °C. Образовавшийся CO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием.	0.01...0.09 для $2\cdot10^{-2}$ мас.% C	[20]

Продолжение табл. 8.2.

1	2	3	4	5	6
CO_3^{2-}, C	Порошки и керамика $YBa_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	$5\cdot10^{-2}...5\cdot10^{-1}$ мас.% (CO_3^{2-}; G=0.1 г); $5\cdot10^{-2}...1$ мас.% (C; G=0.2 г)	Для определения CO_3^{2-} пробу подвергали кислотному разложению при помощи конц. H_3PO_4 (анализ $YBa_2Cu_3O_x$) или смеси конц. H_3PO_4 и H_2SO_4 (анализ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$). Для определения C пробу прокаливали в токе кислорода при 900 °C в течение 10 мин. В обоих случаях образовавшийся CO_2 освобождали от следов влаги в трубке с $CaCl_2$ и поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием. Чтобы учесть частичное разложение карбонатов при определении C, остаток после прокаливания пробы при 900 °C подвергали кислотному разложению и определяли образовавшийся CO_2.	0.06...0.09 для $1\cdot10^{-2}...1\cdot10^{-1}$ мас.% CO_3^{2-}; 0.1...0.15 для $1\cdot10^{-1}...5\cdot10^{-1}$ мас.% C	[21]
C	Монокристаллы Al_2O_3	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.% (G=0.5 г)	Измельчённую пробу смешивали с флюсом ($LiBO_2$) и прокаливали в токе кислорода при 1100 °C в течение 10 мин. Образовавшийся CO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием	0.02...0.05 для $8\cdot10^{-3}...6\cdot10^{-2}$ мас.% C	[22]

Продолжение табл. 8.2.

1	2	3	4	5	6
Несвязанный углерод	β-SiC	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.%	Измельчённую пробу прокаливали в токе кислорода при 1000 °С в течение 10 мин. Образовавшийся CO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием	0.15 для 2 мас.% несвязанного углерода	[23]
Общий С	β-SiC	Элемент основы	Измельчённую пробу смешивают с флюсом (V_2O_5) и прокаливали в токе кислорода при 1200 °С в течение 10 мин. Образовавшийся CO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора щелочным раствором $SrCl_2$, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием	0.01 для 30 мас.% общего углерода	[23]
О	β-SiC	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.%	Измельчённую пробу смешивали с порошковой серой и прокаливали в токе аргона, очищенного от примеси кислорода, при 1100 °С в течение 10 мин. Образовавшийся SO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора раствором, содержащим $BaCl_2$ и H_2O_2, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием	0.25 для $1\cdot10^{-3}$ мас.% О	[23]

Продолжение табл. 8.2.

1	2	3	4	5	6
S	β-SiC, монокристаллы Al_2O_3	$C_{lim}=5\cdot10^{-4}$ мас.%	Измельчённую пробу смешивали с флюсом (WO_3 или Nb_2O_5), затем прокаливали в токе кислорода (анализ β-SiC) или аргона (анализ Al_2O_3) при 1100 °С в течение 10 мин. Образовавшийся SO_2 поглощали в кулонометрической ячейке газоанализатора раствором, содержащим $BaCl_2$ и H_2O_2, где определение заканчивали автоматическим кулонометрическим титрованием	0.2 для $1\cdot10^{-2}$ мас.% S (анализ β-SiC); 0.1 для $1\cdot10^{-3}$ мас.% S (анализ Al_2O_3)	[22, 23]

*Символом «*C*» обозначены все возможные формы углеродных примесей (в составе органических веществ и карбидов, в виде аморфного углерода), кроме CO_3^{2-} ; *G* – навеска

серы и кислорода). Для оптимизации условий выполнения анализов исследовали зависимости степени выгорания углерода и серы от температуры и длительности прокаливания исследуемых материалов, а также от присутствия флюсов.

В разделе 3.3 уже отмечалась возможность концентрирования органических примесей при низкотемпературной направленной кристаллизации водного раствора CsI эвтектического состава с последующим определением суммы этих примесей в виде CO_2. Для анализа концентрата в работе [24] был использован дистилляционно-потенциометрический метод, однако определение может быть и дистилляционно-кулонометрическим. При этом предел определения органического углерода в CsI будет на 2 порядка ниже, чем в случае использования прямой кулонометрии, и составит $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%.

В процессе выгорания органического углерода, содержащегося в высокотемпературных сверхпроводящих материалах [21], происходит частичная термическая диссоциация карбонатов бария и стронция, присутствующих в указанных материалах в виде примесей. Чтобы исключить связанные с этим систематические погрешности, предложено определять карбонаты как в исходном веществе, так и в остатке после выгорания органического углерода и вносить соответствующие поправки в результаты анализа.

В карбиде кремния оказалось возможным определять и несвязанный, и общий углерод [23]. Из рис. 8.2 видно, что при 1100 °С в отсутствие флюсов кривая выгорания углерода выходит на насыщение; в этих условиях определяется только несвязанный углерод. Выгорание карбидного углерода начинается при более высоких температурах, и для определения общего углерода в β-SiC процесс необходимо проводить при 1200°С в присутствии флюса – V_2O_5.

Аналитической формой для кулонометрического определения кислорода в карбиде кремния послужил оксид серы(IV), образующийся в результате взаимодействия SiO_2 с избыточным

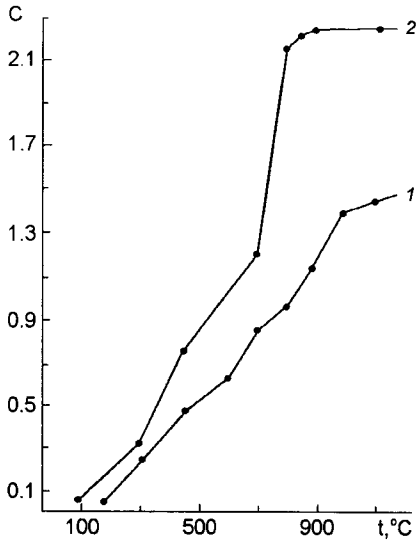


Рис. 8.2. Кривые выгорания несвязанного углерода в двух образцах β-SiC: *1* — состав образца близок с стехиометрическому: *2* — образец содержит значительный избыток несвязанного углерода; *C* — содержание несвязанного углерода, мас.%

количеством порошковой серы. Та же аналитическая форма, получаемая в результате термического разложения SO_4^{2-}, использована для кулонометрического определения сульфатов в монокристаллах корунда [22].

8.3. Применение ионометрии в анализе ФМ

Ионометрию [25, 26, 27] сравнительно редко используют в аналитической химии ФМ в качестве самостоятельного метода анализа. Это объясняется ограниченным числом удовлетворительных индикаторных электродов, лишь немногие из которых можно заслуженно называть ионоселективными, значительным влиянием ионного фона на мембранные потенциалы, большими погрешностями в оценке из данных прямой потенциометрии концентрации потенциалоопределяющего иона (в уравнении Нернста эта концентрация, точнее, активность, представлена своим логарифмом) и недостаточно точным нахождением точки эквивалентности из результатов потенциометрического титрования.

Лучшими ионоселективными электродами являются электроды, обратимые к галогенид-ионам. Мы предложили сочетать ионометрическое определение указанных ионов в водорастворимых солях с их предварительным концентрированием при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации водных растворов этих солей эвтектического состава [28]. В качестве индикаторных использовали электроды с поликристаллическими мембранами AgCl – Ag_2S, AgBr – Ag_2S и твёрдыми внутренними контактами, а также фторидный электрод с мембраной из монокристаллического LaF_3. Объектами анализа были CsI, в котором определяли фторид-ионы, и KNO_3, в котором определяли хлорид- и бромид-ионы. В табл. 8.3 приведены оценки пределов ионометрического определения примесей в указанных солях без концентрирования ($C_{\text{lim},1}$ и $C_{\text{lim},2}$), а также с предварительным кристаллизационным концентрированием (C'_{lim}).

Значение $C_{\text{lim},1}$ находили из экспериментальных данных для солевых растворов, используя процедуру, изложенную в разд. 1.3;

Таблица. 8.3. Характеристики методик кристаллизационно-ионометрического определения примесей в водорастворимых солях

Примесь	Основа	$C_{\text{lim},1}$, мас.%	$C_{\text{lim},2}$, мас.%	k_L (±0.01)	C'_{lim}, мас.%
F^-	CsI	$5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	0.07*	$5\cdot10^{-6}$
Cl^-	KNO_3	$4\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	0.04**	$6\cdot10^{-4}$
Br^-	KNO_3	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	0.02**	$1\cdot10^{-5}$

* Скорость кристаллизации 11.5 мм/ч, коэффициент обогащения 110...137

** Скорость кристаллизации 1.8 мм/ч, коэффициент обогащения 75...110

$C_{\lim,2}$ рассчитывали с учётом коэффициентов селективности $K_{X/Y}$ для определяемого иона X на фоне сопутствующего иона основы Y, а также молярных масс этих ионов M(X) и M(Y):

$$C_{\lim,2} = 100 K_{X/Y} \frac{M(X)}{M(Y)}. \qquad (8.1)$$

Коэффициенты селективности $K_{фторид/иодид}$, $K_{хлорид/нитрат}$ и $K_{бромид/нитрат}$ находили по результатам измерения ЭДС в смешанных растворах с постоянной концентрацией Y и переменной концентрацией X; они оказались равными $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Из данных табл. 8.3 видно, что оба способа оценки предела определения примесей дали весьма близкие результаты. Можно видеть также, что без концентрирования возможности иопометрического определения примесей в водорастворимых солях ограничены содержаниями $10^{-2}...10^{-3}$ мас.%, т.е по чувствительности ионометрия даже с использованием лучших индикаторных электродов заметно уступает другим методам анализа ФМ. Сочетание ионометрии и предварительного кристаллизационного концентрирования позволило на 2 порядка снизить пределы определения галогенид-ионов в рассматриваемых солях. При этом для примесей F^- в CsI и Br^- в KNO_3 достигнуты значения $C'_{\lim}$, которые удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методикам контроля примесного состава ФМ.

Сегодня трудно представить себе диагностику ФМ без таких электрохимических методов, как различные варианты вольтамперометрии и кулонометрия газообразующих примесей. Показана возможность ионометрического определения примесей галогенид-ионов в некоторых ФМ с их предварительным кристаллизационным концентрированием.

Литература

1. Joseph Wang. Analytical Electrochemistry. New York etc: Wiley InterScience. 2002. 218 p.

2. Elecrochemical Methods. Ed. F.Sholz. Wien: Springer Verlag. 2002. 353 p.

3. Г.А.Бабич, К.Ф.Кравцова, В.А.Науменко // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С. 192.

4. Г.А.Бабич, В.А.Науменко, К.Ф.Кравцова // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 6(12). Москва: ИРЕА. 1966. С. 78.

5. G.A.Babich, A.B.Blank, E.P.Kisil, R.M.-F.Salikhdzhanova // Functional Materials. 2001. V.8, No.2. P.369.

6. Г.А.Бабич, Г.Ф.Джурка, Г.Ф.Кожушко, К.Ф.Кравцова, В.И.Магда // Заводск. лабор. 1984. Т.50, №5. С.8.

7. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль // Оптические и сцинтилляционные материалы. Сб. научн. тр. №22. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1988. С.142.

8. О.П.Кісіль. Вольтамперометричний аналіз неорганічних сцинтиляційних матеріалів. Автореферат канд. дисертації. Харк. держ. ун-т. 1999. 20 с.

9. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, Р.М.-Ф.Салихджанова // Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях. Москва: Центральный Российский дом знаний. 1991. С.191.

10. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль // Заводск. лабор. 1993. Т.59, №7. С.19.

11. Г.А.Бабич, К.Ф.Кравцова, В.А.Науменко // Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ. Вып. 16(22). Москва: ИРЕА. 1969. С. 63.

12. Г.А.Бабіч, О.П.Кісіль, Р.М.-Ф.Салихджанова // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, присвячена 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка. Наукові доповіді. Київ: Київський ун-т імені Тараса Шевченка. 1995. С.22.

13. Г.А.Бабич, А.М.Булгакова, Л.И.Пашнева // Успехи полярографии с накоплением. Материалы всесоюзной конференции «Амальгамная полярография с накоплением и её применение в научных исследованиях». Томск: изд-во Томск. ун-та. 1973. с.172.

14. Г.А.Бабич, А.Л.Дрознер, Е.П.Кисиль, Р.М.-Ф.Салихджанова // Высокочистые вещества. 1993. №6. С.162.

15. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, В.А.Науменко, Р.М.-Ф.Салихджанова // Высокочистые вещества. 1995. №6. С. 54.

16. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, Р.М.-Ф.Салихджанова // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С.480.

17. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, Р.М.-Ф.Салихджанова // Заводск. лабор. Диагностика матер. 1998. Т.64, №11. С. 3.

18. Г.А.Бабич, Е.П.Кисиль, М.И.Шахнович // Укр. хим. журн. 1994. Т.60, №10. С.701.

19. Г.А.Бабич, А.Б.Бланк, Е.П.Кисиль // Вестн. Харьковск. ун-та. 2001. №532. Химия. Вып.7(30). С.96.

20. И.В.Пуляева, О.Э.Даниленко // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №5. С. 544.

21. И.В.Пуляева, А.Б.Бланк, А.А.Квичко, Т.Ф.Коршикова, Э.Т.Могилко // Высокочистые вещества. 1991. №5. С.201.

22. Н.Єгорова, А.Данько, С.Стецько // Вісник Львівськ. ун-ту. Серія фізична. 2001. Вип.34. С.200.

23. I.V.Pulyaeva, S.O.Tkachenko, L.E.Belenko, L.I.Gorodilova // Functional Materials. 2000. V.7, No.1. P.122.

24. Л.П.Экспериандова, И.В.Пуляева, Р.П.Панталер, А.Б.Бланк // Укр. хим. журн. 1981. Т.47, №4. С.366.

25. Б.П.Никольский, Е.А.Матерова. Ионоселективные электроды. Ленинград: Химия. 1980. 240с.

26. Л.А.Дёмина, Н.Б.Краснова, Б.С.Юрищева, М.И.Чупахин. Ионометрия в неорганическом анализе. Москва: Химия. 1991. 192с.

27. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. Москва: Мир. 1986. 322с. / Handbook of Electrode Technology. Cambrige, Massachusetts: Orion Research. 1982/

28. А.Б.Бланк, Л.П.Экспериандова // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №10. С.1749.

Глава 9
Вещественный анализ ФМ

Данных об элементном составе вещества в ряде случаев недостаточно для того, чтобы устанавливать зависимости «состав – свойство», которые в значительной мере определяют физические параметры ФМ. Не менее важно знать, в виде каких соединений или фаз присутствуют те или иные элементы в исследуемом материале, а для элементов переменной валентности — каково соотношение в материале их валентных форм. Первый из указанных вопросов относится к сфере деятельности рентгенофазового анализа, однако пределы обнаружения примесных фаз этим методом обычно ограничены целыми массовыми процентами или, в лучшем случае, десятыми долями процента. Для решения второго вопроса часто привлекают рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, но трактовка получаемых результатов далеко не всегда является безупречной, поскольку этот метод фиксирует результат воздействия на поверхность материала рентгеновского излучения, способного инициировать окислительно-восстановительные реакции, меняющие валентное состояние элементов. К тому же, состояние элементов на поверхности и в объёме материала может существенно различаться, а после практикуемой механической очистки поверхности часто наблюдается быстрое изменение рентгенофотоэлектронного спектра, обусловленное перестройкой электронной структуры вещества вследствие потери кислорода или других газообразующих элементов кристалличес-

кой решёткой. Таким образом, физические методы исследования, включая вышеупомянутые, не способны однозначно ответить на указанные вопросы.

Важную информацию о наличии и содержании различных форм существования элементов в веществе дают методы аналитической химии, объединяемые условным термином «вещественный анализ». Последний отличается от фазового анализа как техникой, так и предметом исследования, т.к. его задачей является определение присутствующих в веществе химических соединений (включая сложные ионы) и валентных форм элементов, независимо от их распределения между фазами.

В ряде случаев задачи такого рода решаются при помощи обычных методов анализа, не относящихся к числу элементных (молекулярная абсорбциометрия и флуориметрия, электрохимические, кинетические, титриметрические и некоторые другие методы) [1]. Они позволяет определять наиболее прочные соединения элементов, например, кислородсодержащие анионы, а также валентные формы элементов.

Одним их химических соединений, определяемых в ФМ, является вода, определение которой в сочетании с предварительным дистилляционным концентрированием обсуждалось в разделе 3.2. Предложены [2] методики титриметрического определения воды реактивом Фишера в иодидах щелочных и щелочноземельных металлов, а также монокристаллах NaI : Tl. Акваметрия материалов с использованием широкого круга физических и химических методов является одним из разделов современной аналитической химии [3, 4].

Небольшие отклонения от стехиометрического соотношения элементов на поверхности и в объёме твёрдого тела характеризуют дефектность кристаллической решётки; более значительные отклонения свидетельствуют о появлении новых фаз или соединений. Для обнаружения отклонений от стехиометрии приходится использовать наиболее точные методы анализа, в том числе титриметрию и гравиметрию, а также такие элементные методы,

как рентгенофлуоресцентную спектрометрию и рентгеновский микроанализ (примеры применения рентгеноспектрального анализа для контроля стехиометрического состава монокристаллов приведены в разд. 2.3 и гл. 5).

Использование вольтамперометрии для вещественного анализа ФМ было рассмотрено в разделе 8.1.3. Ниже на примере высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП материалов) показаны возможности применения других методов анализа для обнаружения и определения примесных химических соединений, а также аномальных валентных состояний элементов в ФМ.

9.1. Аномальные валентные состояния элементов в высокотемпературных сверхпроводниках

Известно, что существует тесная связь между электрофизическими (магнитными) свойствами высокотемпературных сверхпроводников и содержанием в них кислорода. Иттриевые, висмутовые, таллиевые ВТСП материалы, которые считают сверхпроводниками p-типа (с дырочным типом проводимости) приобретают сверхпроводящие свойства после их обжига в окислительной (воздушной или кислородной) атмосфере. У сверхпроводника n-типа — купрата неодима-церия, в котором носителями заряда являются электроны, сверхпроводимость появляется только после обжига в инертной (аргоновой) атмосфере, когда содержание кислорода удаётся снизить до определённого значения.

Все высокотемпературные сверхпроводники с дырочным типом проводимости в редокс-реакциях являются окислителями. В сверхпроводниках Y–Ba–Cu–O (Ln–Ba–Cu–O) окислителем может быть медь в аномальной степени окисления +3 или комплекс $(Cu–O)^+$, химически неотличимый от Cu(III). В висмутовых ВТСП материалах Bi–Sr–Ca–Cu–O в роли окислителя может быть как Cu(III), так и Bi(V). Таллиевые сверхпроводники Tl–Ba–Ca–Cu–O также могут содержать два окислителя — Cu(III) и Tl(III). Для определения окислительной способности этих материалов в Институте монокристаллов были предложены [5...9]

восстановители, количественно взаимодействующие в слабокислых растворах со всеми элементами-окислителями, входящими в состав этих материалов, а также такие восстановители, которые позволяют избирательно определять в соответствующих сверхпроводниках высшие степени окисления висмута и таллия. Используемые для этого окислительно-восстановительные реакции схематически представлены ниже.

$$\begin{aligned} &Co(II)-EDTA+Cu(III)+Bi(V)\rightarrow \\ &\rightarrow Cu(II)+Bi(III)+Co(III)-EDTA \end{aligned} \qquad (9.1)$$

$$\begin{aligned} &Co(II)-EDTA+Cu(III)+Tl(III)\rightarrow \\ &\rightarrow Cu(II)+Tl(I)+Co(III)-EDTA \end{aligned} \qquad (9.2)$$

$$Bi(V)+Mn(II)\rightarrow Bi(III)+MnO_4^- \qquad (9.3)$$

$$Tl(III)+C_6H_4(OH)_2\rightarrow Tl(I)+C_6H_4O_2 \qquad (9.4)$$

Сумму Cu(III) и Bi(V) или Cu(III) и Tl(III) определяли по светопоглощению при 540 нм интенсивно окрашенного комплексоната Co(III), образующегося в слабокислой среде в соответствии со схематическими уравнениями (9.1) и (9.2). Воспроизводимость результатов определений характеризуется значениями S_r 0.03...0.04 в случае анализа керамики Y–Ba–Cu–O и 0.04...0.06 для висмут- и таллий-содержащих материалов.

Содержание Bi(V) устанавливали титриметрически по количеству образовавшихся в кислой среде согласно схеме (9.3) перманганат-ионов (S_r 0.02...0.05). Избирательное определение Tl(III) методом потенциометрического титрования по схеме (9.4) основано на окислении в азотнокислом растворе гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ до *p*-бензохинона $C_6H_4O_2$ (S_r 0.007...0.014). Содержание Cu(III) или неотличимого от него комплекса $(Cu-O)^+$ в висмутовых и таллиевых сверхпроводниках находили по разности

результатов определения суммы соответствующих окислителей и Bi(V) или Tl(III).

Предложен [10] также метод определения Cu(III) в купрате иттрия-бария, основанный на окислении метилового красного бромом, выделяющимся в результате взаимодействия анализируемого вещества с HBr в растворе, содержащем цитрат натрия. Уменьшение светопоглощения метилового красного измеряли при 540 нм, S_r составило 0.02. Этот метод позволил выполнять анализ значительно быстрее, чем в случае использования в качестве аналитической формы комплексоната кобальта (III). Характерный состав ВТСП керамики, установленный с применением предложенных методов, представлен в табл. 9.1.

В дополнение к методам определения окислительной способности купрата иттрия-бария предложен [11] гравиметрический метод определения кислорода, связанного с медью, в сверхпроводящей керамике номинального состава $LnBa_2Cu_3O_x$ по потере массы анализируемым веществом после его восстановления водородом. Термодинамический расчёт и выполненные эксперименты показали, что водород восстанавливает (до металла) толь-

Таблица 9.1. Состав ВТСП керамики

Система	Соотношение компонентов	Состав
Y–Ba–Cu–O	Y:Ba:Cu = 1:2:3	$YBa_2Cu^{II}_{2.04}Cu^{III}_{0.96}O_{6.98}$
Bi–Sr–Ca–Cu–O	Bi:Sr:Ca:Cu = 1:1:1:2	$Bi^{III}_{0.88}Bi^{V}_{0.12}SrCaCu^{II}_{1.72}Cu^{III}_{0.28}O_{5.76}$
	Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2	$Bi^{III}_{1.81}Bi^{V}_{0.19}Sr_2CaCu^{II}_{1.66}Cu^{III}_{0.34}O_{8.36}$
	Bi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:4	$Bi^{III}_{3.75}Bi^{V}_{0.25}Sr_3Ca_3Cu^{II}_{3.34}Cu^{III}_{0.66}O_{16.58}$
Tl–Ba–Ca–Cu–O	Tl:Ba:Ca:Cu=1:2:1.94:2.44	$Tl^{I}_{0.04}Tl^{III}_{0.96}Ba_2Ca_{1.94}Cu^{II}_{1.48}Cu^{III}_{0.96}O_{8.32}$
	Tl:Ba:Ca:Cu=1.5:2:2.66:4	$Tl^{I}_{1.03}Tl^{III}_{0.47}Ba_2Ca_{2.66}Cu^{II}_{3.74}Cu^{III}_{0.26}O_{9.88}$

ко оксиды меди (II, III), тогда как оксиды бария и РЗЭ восстановить водородом невозможно. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется значениями S_r 0.006...0.009. Показано, что в образцах керамики, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, число атомов кислорода, связанных с тремя атомами меди, равно 3.4...3.5, и, следовательно, в этих образцах приблизительно один из трёх атомов меди имеет формальную степень окисления +3.

Окислительную способность ВТСП материалов некоторые авторы объясняли присутствием в них не Cu(III) или $(Cu{-}O)^+$, а кислорода в аномальной степени окисления − 1 в составе комплексов $Cu^{2+}{-}O^-$ или димеров O_2^{2-}. Для проверки этой гипотезы мы использовали цветную реакцию образования пероксидных комплексов ванадия (V) в кислой среде [5, 9]. Однако при растворении ВТСП керамики Y−Ba−Cu−O в растворе хлороводородной кислоты, содержавшем ванадат натрия, не наблюдалось образования пероксидных комплексов по реакции:

$$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O \qquad (9.5)$$

В контрольном опыте с введением H_2O_2 в той же системе появлялась характерная красно-оранжевая окраска пероксидных комплексов ванадия(V). Это дало основание отвергнуть гипотезу о присутствии в сверхпроводящих купратах кислорода со степенью окисления −1 и послужило одним из подтверждений правильности модели, предполагающей наличие в этих материалах Cu(III) или $(Cu{-}O)^+$. Дополнительные данные, полученные в Институте монокристаллов, которые подтверждают сделанный вывод, приведены в гл. 10.

В сверхпроводниках n-типа — купратах РЗЭ, легированных церием, присутствуют два элемента переменной валентности. Это церий, который может быть трёх- и четырёхвалентным, и медь, которая может иметь степени окисления +1, +2 и +3. Чтобы решить вопрос о валентных состояниях этих элементов в сверхпроводящих и несверхпроводящих образцах указанного материа-

Таблица 9.2. Изменение состава купрата самария-церия в процессе отжига в инертной атмосфере

Стадия получения материала	Состав
До отжига	$Sm^{III}_{1.85}Ce^{III}_{0.104}Ce^{IV}_{0.046}Cu^{II}_{1.00}O_{4.023}$
В процессе отжига	$Sm^{III}_{1.85}Ce^{III}_{0.15}Cu^{II}_{1.00}O_{4.00}$
После отжига (получен сверхпроводящий образец)	$Sm^{III}_{1.85}Ce^{III}_{0.15}Ce^{II}_{0.954}Cu^{I}_{0.046}O_{3.977}$

ла, предложено [9] растворять их в растворе H_2SO_4, содержащем известное количество Ce(IV). Затем Ce(IV) в полученном растворе определяли потенциометрическим титрованием гидрохиноном. Уменьшение количества Ce(IV) по сравнению с введенным обусловлено расходом его на реакцию с Cu(I), которая содержалась в исходном сверхпроводнике. Увеличение количества Ce(IV) по сравнению с введенным свидетельствовало о его присутствии в исходном материале. Полученные данные (табл. 9.2) показали, что по мере отжига образца в инертной атмосфере, необходимого для придания ему сверхпроводящих свойств, кислородный индекс уменьшился, содержавшийся в исходном образце Ce(IV) восстановился до Ce(III), а часть исходной двухвалентной меди восстановилась до одновалентной.

Альтернативное объяснение полученных результатов предполагает одновременное присутствие в пробах Ce(IV) и Cu(I), что представляется маловероятным.

9.2. Простые и сложные оксиды, содержащиеся в виде примесей в ВТСП керамике номинального состава $YBa_2Cu_3O_x$

В связи с рассмотренными в начале этой главы ограничениями, присущими известным физическим методам определения

фазового состава материалов, представляется актуальным развитие методов вещественного анализа, которые используют различия в растворимости и (или) кинетике растворения разных химических соединений, входящих в состав исследуемого материала. При использовании метода дифференцирующего растворения фазы последовательно переходят в раствор и определяются в нём на основе изучения функции изменения во времени стехиометрии растворения (стехиографии) [12...14]. Условия разделения фаз находят, переходя от мягких к более жёстким условиям растворения. Однако такие условия удаётся найти не всегда. В частности, применение метода дифференцирующего растворения к системе Y–Ba–Cu–O не дало однозначных результатов из-за совместного растворения нескольких фаз [15]. Для указанной системы предложен [9] метод совокупного определения купрата иттрия-бария и 4-х примесных фаз (например, Y_2BaCuO_5, $BaCuO_2$, $BaCO_3$ и CuO). Метод основан на разной растворимости и скорости растворения этих фаз (соединений) в разбавленной (1 : 100) уксусной кислоте и, в отличие от метода дифференцирующего растворения, не требует полного разделения определяемых веществ. Результаты анализа рассчитывали из кривых перехода в раствор катионов системы (рис. 9.1) и результатов определения одной из примес-

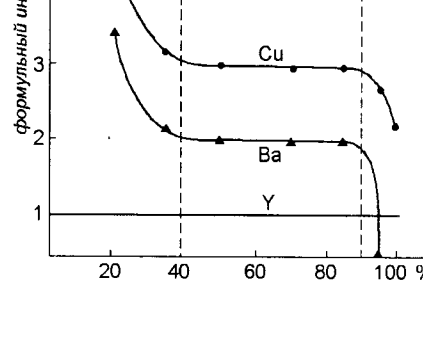


Рис. 9.1. Кривые перехода в разбавленную (1:100) уксусную кислоту катионов системы Y–Ba–Cu–O.
а – область растворения $BaCO_3$, $BaCuO_2$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и Y_2BaCuO_5; *б* – область растворения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и Y_2BaCuO_5; *в* – область присутствия нерастворимого CuO

ных фаз – CuO – в нерастворимом остатке [16] с учётом материального баланса фаз исследуемого образца:

$$\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} a_{1j}x_{ij} = \sum_{i=1}^{I} m_{1i}$$

$$\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} a_{2j}x_{ij} = \sum_{i=1}^{I} m_{2i}$$

$$\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} a_{3j}x_{ij} = \sum_{i=1}^{I} m_{3i}$$

$$X_j = \sum_{i=1}^{I} x_{ij}$$

$$\sum_{j=1}^{J} X_j = 1 - z$$

где a_{1j}, a_{2j}, a_{3j} – массовая доля иттрия, бария, меди соответственно в j–той фазе, переходящей в промывной раствор; m_{1i}, m_{2i}, m_{3i} – установленная в результате анализа массовая доля иттрия, бария, меди соответственно в i-той порции промывного раствора; x_{ij} – рассчитанная по методу наименьших квадратов массовая доля j-той фазы в i-той порции промывного раствора, X_j – массовая доля j-той фазы в образце (из числа фаз, переходящих в промывной раствор), z – установленная в результате анализа нерастворимого остатка массовая доля CuO в исследуемом образце.

Методика селективного рентгенофлуоресцентного определения оксида меди(II) [16] основана на его практической нерастворимости в разбавленной уксусной кислоте и полном растворении в указанном растворителе всех остальных фаз (соединений), содержащихся в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O. Из полученного осад-

Таблица 9.3. Результаты вещественного анализа (мас.%)ВТСП керамики Y–Ba–Cu–O

Фаза (соединение)	Найдено в образце без добавки	Найдено в образце с добавкой 10 мас.% $BaCuO_2$
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	89.8	80.8
Y_2BaCuO_5	2.5	2.2
$BaCuO_2$	3.6	13.3
$BaCO_3$	2.6	2.3
CuO	1.5	1.4

ка формируют излучатель для последующего РСФА. Случайная погрешность для содержания CuO ≈1 мас.% характеризуется значением S_r 0.1.

Было установлено хорошее согласие между результатами вещественного и рентгенофазового анализа керамики Y–Ba–Cu–O. Правильность результатов определения фаз (соединений) в этой керамике подтверждена также методом варьирования навесок и по схеме «введено-найдено» (в последнем случае анализировали образцы с добавками синтетического купрата бария). Состав одного из образцов ВТСП керамики без введения добавок и с добавкой $BaCuO_2$ представлен в табл. 9.3.

Случайные погрешности определения примесных фаз (соединений) $BaCO_3$, $BaCuO_2$, Y_2BaCuO_5 в исследуемой ВТСП керамике характеризуются значениями S_r 0.1...0.2; при определения основного вещества $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ S_r равно 0.01.

Полуколичественный вариант изложенного выше метода, названный методом послойного растворения [17, 18], Э.С. Золотовицкая применила для изучения вещественного состава сверх-

проводящих плёнок, покрытий и монокристаллов. Исследуемый образец поочерёдно погружали на определённое время в ряд порций растворителя и определяли в полученных растворах элементы сверхпроводника при помощи атомно-эмиссионной или атомно-абсорбционной спектрометрии. Если образец по всему объёму является монофазным — он переходит в раствор как единое целое, и кривые растворения всех элементов основы в координатах «количество вещества эквивалента — номер порции растворителя» практически совпадают. Если же образец состоит из нескольких соединений, различающихся растворимостью, скоростью растворения и (или) местоположением в объёме образца — тогда кривые растворения разных элементов совпадать не будут. Применение этого метода позволяет ответить на следующие вопросы: представляет ли данная плёнка (покрытие) химическое соединение или это смесь исходных оксидов; содержит ли монокристалл заметные включения или поверхностные загрязнения, соответствующие исходному расплаву.

О локализации примесных фаз в объеме сверхпроводника удаётся судить по результатам рентгеноспектрального микроанализа (разд. 5.2) в сочетании с данными электронной микроскопии.

9.3. Раздельное определение металлического и ионного серебра в ВТСП керамике Y–Ba–Cu–O : Ag

Различие в растворимости разных фаз (соединений) присутствующих в исследуемом материале, было использовано [9, 18, 19] для определения свободного (металлического) и ионного (связанного) серебра в ВТСП композитах Y–Ba–Cu–O : Ag. Наилучшим растворителем для разделения металлического и связанного серебра оказался 50%-ный раствор уксусной кислоты, при действии которого на Y–Ba–Cu–O : Ag в раствор переходили все компоненты образца, кроме металлического серебра и оксида меди(II). Для разделения твёрдой и жидкой фаз использовали фильтрацию через ядерные (размеры пор ≈0.1 мкм) и наиболее

мелкопористые стеклянные фильтры. Специальные опыты показали, что все малорастворимые формы серебра остаются на фильтре: в раствор не переходит ни мелкодисперсное металлическое серебро, ни коллоидное серебро, ни их смеси с керамикой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Содержание серебра в фильтрате определяли при помощи рентгенофлуоресцентной (по линии серебра $K_{\alpha 1}$) или атомно-абсорбционной спектрометрии. В последнем случае для атомизации пробы использовали пламя «ацетилен-воздух». Содержание общего серебра определяли теми же методами после растворения ВТСП керамики в разбавленной азотной кислоте. Сравнение результатов определения как связанного, так и общего серебра обоими методами и использование других приёмов проверки правильности, описанных в разд. 1.2, показали, что систематические погрешности при использовании предложенных методик незначимы. Случайные погрешности характеризуются значениями S_r, не превышающими 0.15. Использование результатов анализа для решения вопроса о состоянии серебра в композитах Y–Ba–Cu–O : Ag рассматривается в гл. 10.

Вещественный анализ является в настоящее время одним наиболее востребованных методов диагностики ФМ. Наиболее прочные соединения, например, примеси кислородсодержащих анионов и воды, а также валентные формы элементов в неорганических ФМ, определяют при помощи обычных методов анализа, не относящихся к числу элеметных. Второй подход использует различия в растворимости и (или) скорости растворения разных химических соединений, входящих в состав исследуемого вещества. По-видимому, следует ожидать дальнейшего развития вещественного анализа ФМ, поскольку далеко не все возникающие задачи сегодня удаётся решать.

Литература

1. В.П.Антонович, Н.А.Чивирёва, И.В.Стоянова, В.Ф.Зинченко, Н.П.Ефрюшина, О.Н.Ласовская, Н.Н.Голик // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №11. С.1165.

2. Л.С.Манжелий, А.Б.Бланк, А.М.Булгакова, Л.М.Никитина, Л.И.Мартынченко // Методы анализа галогенидов щелочных ищелочноземельных металлов. Ч.2. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1971. С.120.

3. Дж.Митчелл, Д.Смит. Акваметрия. Москва: Химия. 1980. 600с. / John Mitchell, Donald Milton Smith. Aquametry. Part 1. J.Wiley & Sons. New York et al. 1977/

4. Г.Ф.Ничуговский. Определение влажности химических веществ. Москва: Химия. 1977. 198с.

5. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.17.

6. А.Б.Бланк, Н.Б.Лебедь, Р.П.Панталер // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.21.

7. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь, Л.А.Квичко, И.И.Миренская, С.Ю.Сумароков, А.Б.Бланк // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т.3, №5. С.934.

8. R.P.Pantaler, N.B.Lebed, A.B.Blank // Bull. Mater. Sci. 1991. V.14, No.3. P.723.

9. A.B.Blank, E.S.Zolotovitskaya, R.P.Pantaler, I.V.Pulyaeva, S.Yu. Sumarokov, N.I.Shevtsov // Functional Materials. 1994. V.1, No.1. P.86.

10. О.В.Гайдук, Р.П.Панталер, Л.И.Филиппович, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №1. С.102.

11. В.П.Семиноженко, З.М.Нартова, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, Л.И.Афанасиади, Р.Ю.Ицкович, Л.А.Квичко // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №2. С.324.

12. В.В.Малахов // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №7. С.1177

13. В.В.Малахов // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №4. С.349.

14. В.В.Малахов // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №8. С.790.

15. И.Г.Васильева, Н.Н.Болдырева, О.Г.Потапова, В.В.Малахов // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Серия хим. наук. 1990. Вып.1. С.38.

16. С.Ю.Сумароков, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №9. С.1727.

17. А.Б.Бланк. Проблемы анализа высокотемпературных сверхпроводников. Препринт ИМК-92-9. Харьков: Институт монокристаллов НАН Украины. 1992. 24с.

18. А.Б.Бланк. Россйийск. хим. журн. 1994. Т.38, №1. С.100.

19. С.Ю.Сумароков, Н.И.Шевцов, В.Ф.Ткаченко, Р.Ф.Рамакаева, Л.А.Коток, К.Н.Беликов, А.Б.Бланк // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т.6, №1. С.216.

Глава 10
Использование результатов анализа в материаловедении

Традиционной задачей аналитической химии является разработка методик анализа с последующим контролем состава объекта в соответствии с требованиями технологов, физиков и экологов*. Однако жизнь вносит коррективы в эту привычную схему.

Одним из наиболее перспективных путей получения материалов с заданными свойствами является варьирование их состава на основе детального изучения зависимостей «состав — свойство». Именно такой подход позволил, например, перейти от первого оксидного сверхпроводника, синтезированного в 1986 г. и имевшего температуру сверхпроводящего перехода (T_c) около 35 К [1], к более перспективным составам высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с T_c, существенно превышающими температуру кипения жидкого азота. Роль химического анализа в изучении подобных зависимостей становится зачастую определяющей. Поэтому предпочтительно такое положение, когда аналитики не ограничиваются решением своих сугубо профессиональных задач и технической помощью в реализации идей, выдвигаемых представителями других наук, а принимают активное учас-

* Здесь указаны представители тех специальностей, с которыми химики-аналитики взаимодействуют в процессе исследования и производства функциональных материалов. Вообще же в данных о химическом составе различных объектов заинтересованы практически все отрасли хозяйства и технические науки, а также фармация, медицина, геология, биология, археология, криминалистика и даже космонавтика.

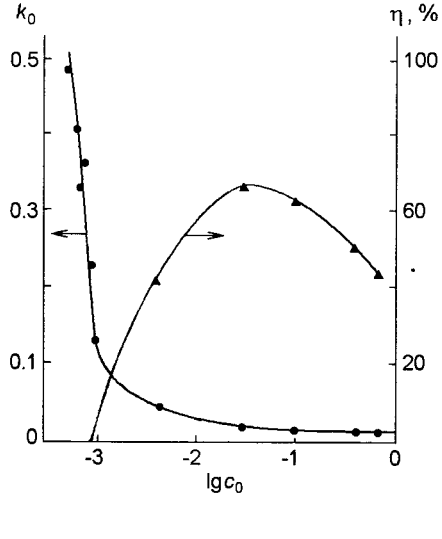


Рис. 10.1. Зависимость равновесного коэффициента распределения (k_0) и выхода γ-сцинтилляции (η) от начального содержания (C_0, мас.%) натрия в монокристаллах CsI: Na

тие в постановке материаловедческих экспериментов и интерпретации получаемых данных [2].

Результатом такого взаимодействия может быть обнаружение **новых закономерностей**, которые позволяют понять особенности исследуемого материала и оптимизировать его параметры. Так, состоявшееся в конце 60-х годов прошлого века открытие нового неорганического сцинтиллятора – иодида цезия, активированного натрием [3], в значительной мере обязано аналитикам, которые обнаружили присутствие натрия в нелегированных образцах монокристаллов CsI и помогли физикам установить весьма своеобразные зависимости коэффициента распределения активатора и выхода γ-сцинтилляции от содержания натрия в этом материале (рис. 10.1).

Обнаружение значительных количеств серебра в фильтрате, полученном в результате обработки ВТСП-композита Y–Ba–Cu–O : Ag водным раствором уксусной кислоты (разд. 9.3) позволило внести ясность в вопрос о состоянии серебра в этом материале [4]. Оказалось, что значительная часть серебра находится в композите в ионной форме (рис. 10.2). Было показано также, что с увеличением общего содержания серебра в композите увеличиваются параметры крис-

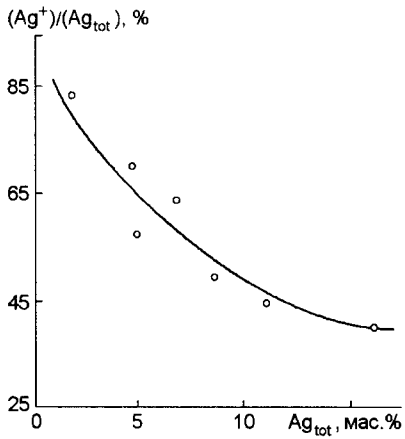


Рис. 10.2. Относительное содержание ионного серебра в ВТСП керамике Y—Ba—Cu—O:Ag (Ag^+/Ag_{tot}) в зависимости от общего содержания серебра в этом композите (Ag_{tot})

таллической решётки купрата иттрия-бария и одновременно возрастает содержание фазы CuO. Поскольку по данным вещественного и рентгенофазового анализа содержания фаз Ag_2O, $AgNO_3$, Ag_2CO_3 в композите малы, есть основания предполагать, что большая часть ионов серебра входит в кристаллическую решётку $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, вытесняя ионы меди (с образованием фазы CuO). Остальное серебро присутствует здесь в виде металла, заполняющего пустоты между гранулами керамики или распределённого по границам зёрен.

Использование данных химического анализа для объяснения аномальных валентных состояний элементов в ВТСП материалах рассматривалось в разд. 9.1. Более подробно этот вопрос был обсуждён в статье [5]. В частности, здесь сопоставлены (рис. 10.3)* спектры поглощения щелочных растворов, содержащих периодатные комплексы Cu(III), и растворов, полученных в результате обработки измельчённой ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ раствора-

*Измельчённую керамику массой 0.02 г обрабатывали 10 мл раствора, содержащего 0.1 моль/л KIO_4 и 1 моль/л KOH; по истечении времени, указанного рядом с соответствующей кривой, осадок отделяли, раствор разбавляли водой до 50 мл и измеряли его оптическую плотность при длине поглощающего слоя 1 см относительно раствора, содержащего 0.1 моль/л KIO_4 и 1 моль/л KOH.

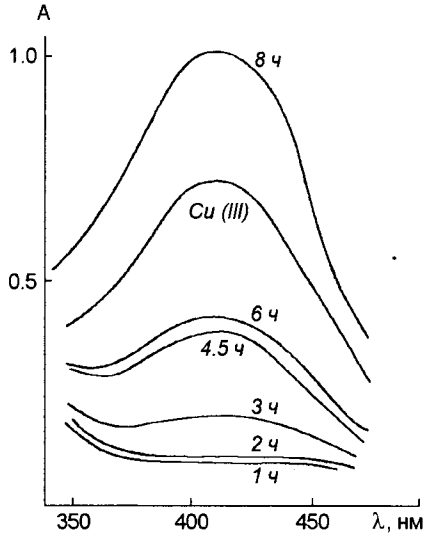


Рис. 10.3. Спектры поглощения щелочного раствора Cu(III), содержащего периодат-ионы, и таких же растворов, полученных из ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Рядом с каждой кривой указана продолжительность обработки керамики щелочным раствором KIO_4 (см. подстрочное примечание к с. 317)

ми KIO_4 и KOH. Во всех случаях, когда индекс при кислороде для керамики превышал 6.5, наблюдалось практическое совпадение полос поглощения сравниваемых растворов. Это служит ещё одним подтверждением обоснованности модели, предполагающей наличие Cu(III) в сверхпроводниках p-типа. Отсутствие такой полосы поглощения в случае ВТСП керамики с кислородным индексом меньше 6.5 исключает возможность образования периодатных комплексов Cu(III) из низших степеней окисления меди.

Прецизионное определение элементов основы в ФМ позволяет в ряде случаев обнаружить нежелательные нарушения заданного стехиометрического состава. Примером может служить нарушение стехиометрии монокристаллов $CdWO_4$ в процессе их выращивания, исследуемое при помощи неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа (разд. 2.3.4), рентгеноспектрального микроанализа (разд. 5.2) и вольтамперометрии (разд. 8.1.3). Обнаружены [6, 7] значительные потери некоторых элементов основы при твёрдофазном синтезе ВТСП керамики (рис. 10.4), которые необходимо устранить при совершенствовании технологии синтеза.

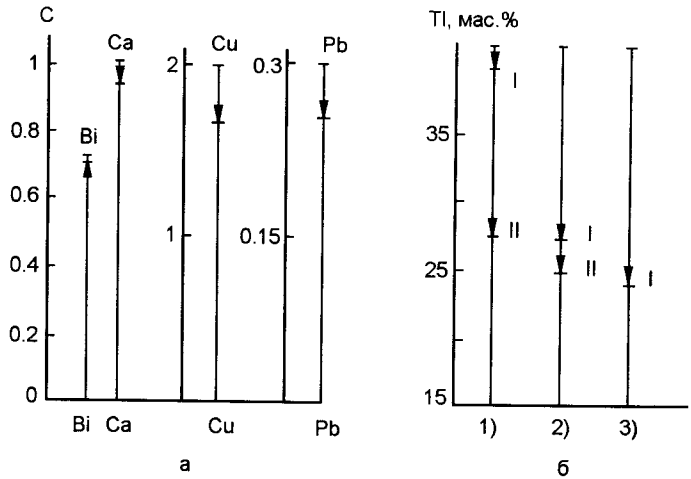


Рис. 10.4. Потери элементов основы при твёрдофазном синтезе ВТСП керамики: *а*) $Bi_{0.7}Pb_{03}CaSrCu_2O_x$, 850 °С в течение 116...210 ч; *б*) $Tl_{2.8}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, 800 °С (I стадия термообработки) и 860 °С (II стадия термообработки) в опытах *1*), *2*) и *3*); *С* – относительное содержание элемента (начальное содержание принято за 1).

Существенное влияние на свойства монокристаллов оказывает распределение в их объёме легирующих добавок, которое, как видно из рис. 4.7 и 5.5, часто бывает неравномерным. Для определения таких добавок в монокристаллах используют практически все методы, рассмотренные в предыдущих разделах книги, и, прежде всего, атомную спектрометрию, рентгеноспектральный анализ и вольтамперометрию. Вольтамперометрическое определение таллия в сцинтилляционных монокристаллах NaI : Tl и CsI : Tl позволяет с высокой точностью исследовать распределение активатора в широком диапазоне его содержаний и используется для оптимизации условий выращивания и последующего изготовления сцинтилляционных детекторов. Примеры зависимостей сцинтилляционных параметров от установленных по результатам анализа содержаний легирующей добавки в монокристаллах NaI : Tl [8] представлены на рис. 10.5.

Определение наилучшего соотношения разных валентных форм легирующих добавок в монокристаллах – ещё одна задача, решаемая

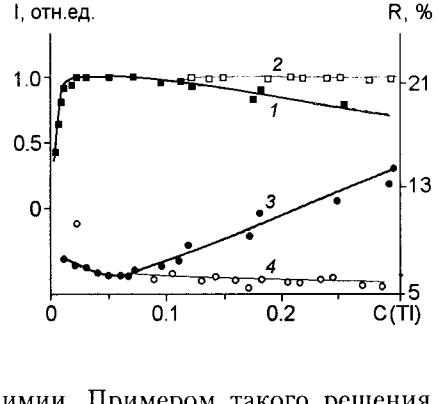


Рис. 10.5. Зависимость световыхода, *I* (*1*, *2*) и энергетического разрешения, *R* (*3*, *4*) от молярной доли таллия (%) для монокристаллов NaI:Tl, выращенных в вакууме (*1*, *3*) и кислородной атмосфере (*2*, *4*)

средствами аналитической химии. Примером такого решения может служить вольтамперометрическое определение Eu(II) и Eu(III) в монокристаллах на основе хлорида калия (разд. 8.1.3).

Известно, какое существенное влияние на свойства ФМ оказывает их примесный состав. Послойное определение воды в монокристаллах KH_2PO_4 [9] и $LiIO_3$ [10] позволило объяснить оптическую неоднородность кристаллов периодическим захватом маточного раствора в процессе их выращивания (рис. 10.6).

На рис. 10.7 и 10.8 представлены концентрационные профили для ряда примесей после механической обработки монокристаллов KH_2PO_4 [11, 12], установленные с использованием резуль-

Рис. 10.6. Содержание воды, мас.% (*а*) в зоне с полосчатым изменением прозрачности (*б*) кристалла KH_2PO_4

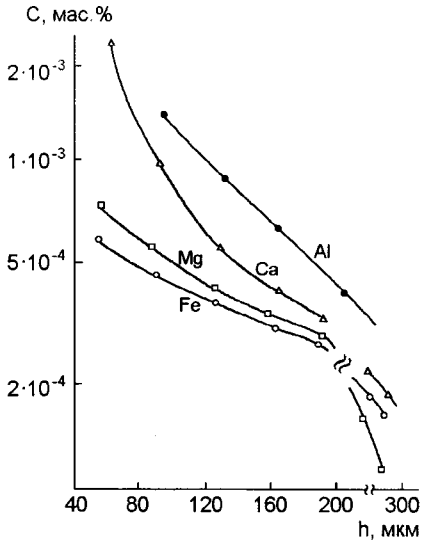


Рис. 10.7. Концентрационный профиль примесей в приповерхностном слое монокристалла KH_2PO_4 после шлифовки грани (001)

татов послойного анализа этого материала. Из полученных дан-

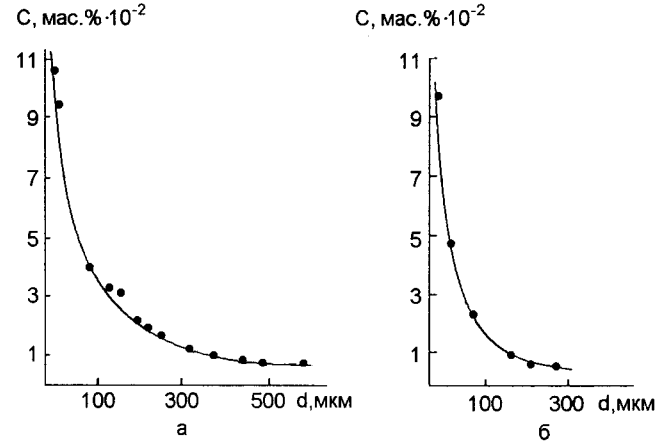


Рис. 10.8. Концентрационные профили для углеродсодержащих примесей в приповерхностном слое монокристалла KH_2PO_4 после шлифовки грани (001) (*а*) и после её полировки (*б*)

ных видно, что улучшение условий проведения этой операции является существенным резервом повышения химической чистоты, а, следовательно, и оптической прозрачности водорастворимых электрооптических монокристаллов.

Н.Д. Зверев и автор книги показали, что оптическое пропускание при длине волны 2 мкм керамических изделий из фторида магния тесно коррелирует с содержанием в этих изделиях примесей Al, Fe и C, тогда как влияние примеси Si на этот параметр статистически незначимо (рис. 10.9), а зависимость пропускания от содержания Ca имеет сложный характер.

Установлена взаимосвязь между светопоглощением монокристаллов LiF в УФ и степенью зонной очистки сырья для этих крис-

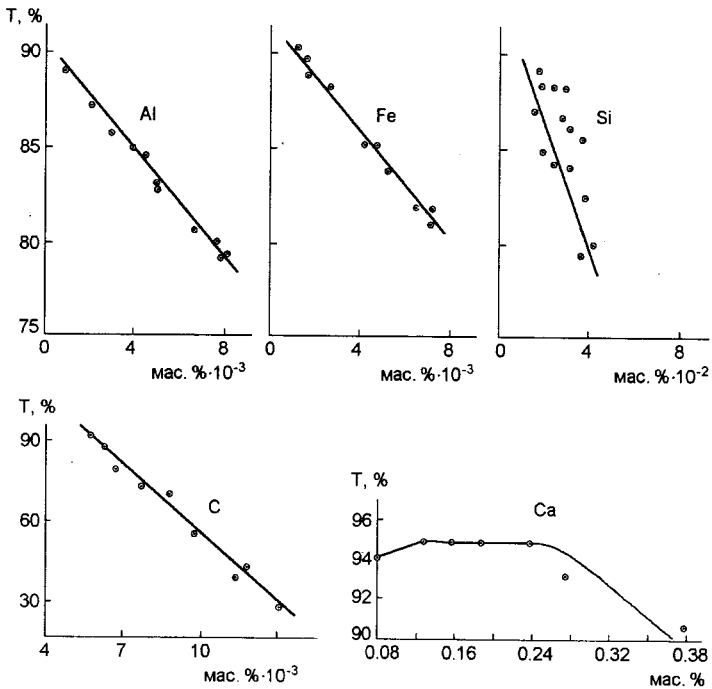


Рис. 10.9. Зависимость оптического пропускания керамики MgF_2 (T) при длине волны 2 мкм от содержания примесей Al (коэффициент линейной корреляции $r = -0.90$), Fe ($r = -0.94$), C ($r = -0.76$), Si ($r = -0.28$, не значим) и Ca

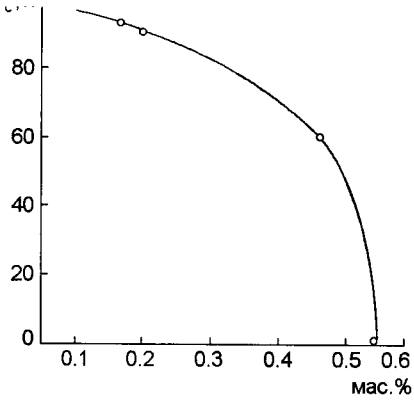


Рис. 10.10. Зависимость T_c ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от суммы примесей, содержащихся в шихте

таллов от ряда катионных и анионных примесей [13]. В результате сотрудничества физиков и химиков-аналитиков была обнаружена зависимость предела текучести сцинтилляционных монокристаллов LiF : W от содержания легирующей добавки – W(VI) [14].

Как видно из рис. 10.10, температура сверхпроводящего перехода ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ непосредственно зависит от содержания примесей. Между тем, данные рис. 10.11 показывают, что по уровню чистоты шихта для указанной керамики заметно уступает высокочистому сырью для одного из оптических монокристаллов – KCl [6]. По-видимому, повышение чистоты ВТСП материалов является одним из путей улучшения их характеристик.

Нетривиальные результаты дало систематическое изучение влияния влажности исходного порошка на электрофизические и механические свойства ВТСП керамики, получаемой методом горячего прессования [15, 16]. Как видно из рис. 10.12, умеренное увлажнение оказывает пластифицирующее действие на порошок, способствуя его уплотнению в процессе прессования и более эффективному спеканию при высокотемпературном отжиге. Кислородный индекс при этом практически не меняется, а критическая плотность тока увеличивается. Более сильное увлажнение исходного порошка вызывает объёмную химическую деградацию материала, которую можно представить следующей схемой:

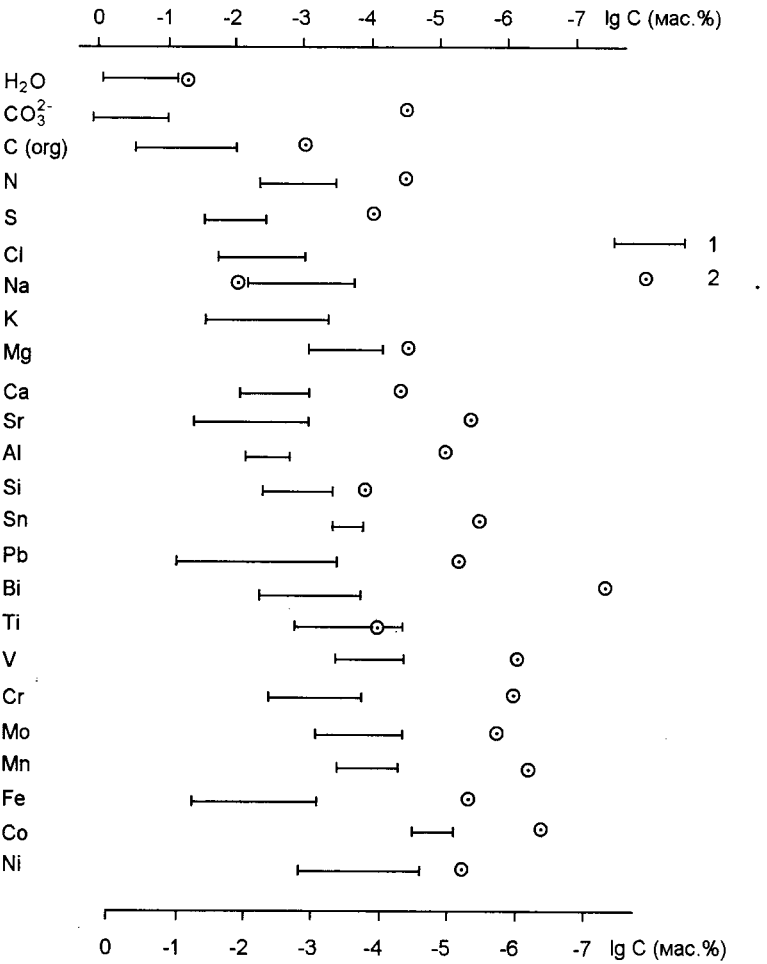


Рис. 10.11. Характерный примесный состав $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (*1*) и высокочистого KCl (*2*)

$$2YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 3H_2O \Leftrightarrow 3Ba(OH)_2 + 5CuO + Y_2BaCuO_5 + (1/2 - \delta)O_2 \uparrow$$

Это приводит к уменьшению кислородного индекса (с 6.95 до 6.5...6.6) и ухудшению электрофизических характеристик керамики.

На оптические и механические характеристики монокристаллов сапфира влияет примесь углерода, который может попадать в кристаллы из основного конструкционного материала ростовой печи, а также примеси других газообразующих элементов, в частности, серы. В табл. 10.1 приведены результаты определения указанных примесных элементов в оксиде алюминия на всех стадиях получения монокристаллического сапфира [17].

На основании результатов анализа устанавливают последствия химических воздействий на ФМ. Одним из таких примеров может служить изучение химической стойкости лабораторной посуды из лейкосапфира [18]. Данные об уменьшении массы образцов указанных материалов в результате их травления химическими реагентами, загрязнении лейкосапфира компонентами некоторых металлических расплавов, а водных растворов кислот – алюминием после обработки лейкосапфира кипящими растворами этих кислот показали перспективность использования посуды из лейкосапфира в лабораторной практике.

Неотъемлемой частью технологии производства сцинтилляционных монокристаллов NaI : Tl и CsI : Tl является возможно

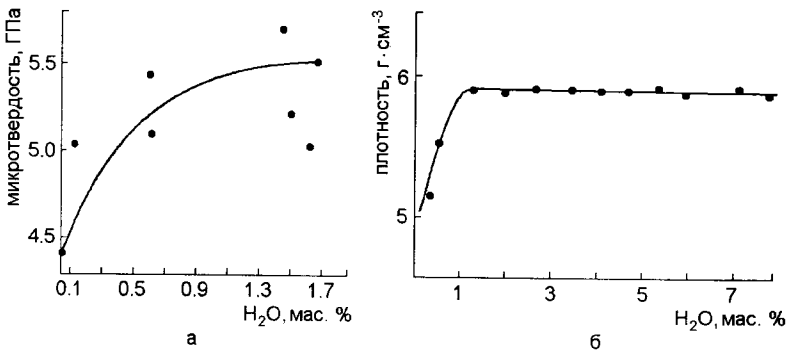


Рис. 10.12. Зависимость микротвёрдости (*а*), и плотности (*б*) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от содержания воды в исходном порошке

Таблица 10.1. Результаты определения примесей углерода и серы в монокристаллах сапфира и исходной шихте

Объект анализа	Найдено, мас.%	
	углерода	серы
Шихта, полученная из глинозёма	$(1.1\pm0.1)\cdot10^{-1}$	$(5.2\pm0.3)\cdot10^{-4}$
Гранулированный порошок	$(5.8\pm0.3)\cdot10^{-2}$	$(9.0\pm0.4)\cdot10^{-5}$
Основание кристалла	$(4.1\pm0.2)\cdot10^{-2}$	$(2.8\pm0.1)\cdot10^{-5}$
Внешние грани кристалла	$(2.1\pm0.1)\cdot10^{-2}$	$(1.20\pm0.02)\cdot10^{-5}$
Внутренняя часть кристалла	$(8.1\pm0.2)\cdot10^{-3}$	$(6.0\pm0.1)\cdot10^{-6}$
Вершина кристалла	$(1.6\pm0.1)\cdot10^{-2}$	$(2.3\pm0.1)\cdot10^{-5}$

более полное выделение токсичного таллия из отходов указанных монокристаллов. Совершенствование этого процесса потребовало изучения растворимости TlI в водных растворах иодидов натрия и цезия в зависимости от их концентрации и температуры. Для определения таллия в таких растворах использовали метод инверсионной вольтамперометрии. Часть полученных данных изложена в работе [19], последующие эксперименты выполняли Е.П. Кисиль и Г.А. Бабич. Показано, что поведение таллия(I) в рассматриваемых системах определяется двумя разнонаправленными процессами: образованием малорастворимого TlI и его растворением вследствие образования комплексов $TlI_n^{(n-1)-}$. Переходу таллия в раствор способствует также частичное окисление присутствующих в избытке иодид-ионов кислородом воздуха с последующим образованием растворимого иодида трёхвалентного таллия или комплекса $TlI{\cdot}I_2$ в результате взаимодействия TlI с ионами I_3^- или молекулярным иодом. Как видно из данных табл. 10.2, при температурах, близких к комнатным, равновесие

Таблица 10.2. Кинетика перехода TlI в растворы иодида натрия при 25°C

Время с момента приготовления модельной смеси, сут.	Концентрация NaI, моль/л				
	0.6	1.6	2.4	3.9	6.3
	Концентрация TlI в растворе NaI, (моль/л)·10^{-5}				
1	0,6	1,6	2,7	11,5	37,8
3	0,5	1,4	2,8	10,8	39,5
14	0,9	2,2	3,1	11,0	40,8
28	1,2	2,7	3,3	10,9	40,5
42	1,4	3,1	3,3	11,6	41,1
56	1,5	3,3	3,4	13,3	43,1

растворения иодида таллия(I) в растворах иодида натрия (0.6...6.3 моль/л) не устанавливается даже через 56 суток, причём концентрация таллия(I) в растворах иодида натрия увеличивается во времени тем больше, чем выше концентрация иодида натрия.

Полученные данные показывают, что удалить таллий из технологических растворов иодидов щелочных металлов в виде малорастворимого иодида таллия(I) при комнатных температурах невозможно. Очевидно также, что результаты исследования комплексообразования в системе иодид таллия(I) — растворы иодидов щелочных металлов, полученные в работах [20] и цитируемые в известном справочном издании [21], недостоверны, т.к. соответствующие эксперименты выполнялись в неравновесных условиях.

В ряде случаев реализуемые при анализе ФМ методы пробоподготовки и разделения компонентов могут служить **моделью технологии** глубокой очистки веществ, получения новых материалов и исследования их свойств.

Известно, насколько сложно очистить вещество от родственных по химической природе изоморфных примесей. Это отно-

сится, в частности, к примесям калия и рубидия в иодиде цезия, имеющим естественные радиоактивные изотопы, от содержания которых в значительной мере зависит собственный радиационный фон сцинтилляционных монокристаллов CsI : Tl и CsI : Na. Близость ионных радиусов Rb^+ и Cs^+ делает недостаточно эффективной массовую кристаллизацию иодида цезия как метода очистки этой соли от примеси рубидия. Для решения этой задачи была применена [22, 23] низкотемпературная направленная кристаллизация (ННК) водного раствора соли эвтектического состава, которая ранее успешно использовалась нами для аналитического концентрирования различных, в том числе и изоморфных примесей, содержащихся в этой соли (см. разд. 3.3).

Поскольку после направленной кристаллизации продукт получают в виде раствора, содержащего 27.5 мас.% CsI, процесс должен включать стадию массовой кристаллизации, обеспечивающую получение безводной очищенной соли. Техника низкотемпературной направленной кристаллизации эвтектического раствора соли отличалась от аналитического концентрирования только масштабом процедуры разделения (см. рис. 3.17). Контейнер с кристаллизуемым раствором объёмом ≈ 45 л со скоростью 25 мм/ч перемещался сверху вниз — из зоны кольцевого нагревателя сопротивления в камеру охлаждения, в которой поддерживали температуру, на 8...10 °С ниже эвтектической, равной −4 °С. Установленный на входе контейнера в камеру охлаждения кольцевой нагреватель сопротивления создавал нагреваемую зону с температурой ≈ 200 °С. Осуществлялось принудительное перемешивание раствора над растущим слитком (частота реверсивного вращения контейнера вокруг собственной вертикальной оси — 50 $мин^{-1}$, период вращения в одну сторону — 5 мин). После кристаллизации ≈ 80 % исходного раствора отключали холодильный агрегат и перекачивали концентрат примесей в отведенную для него ёмкость. Затем с помощью механизма вертикального перемещения поднимали контейнер вверх со скоростью 80 мм/ч. В результате прохождения через нагреваемую зону слиток полностью растворял-

ся. Полученный раствор при помощи транспортёра переводили в специальный сборник и проводили массовую кристаллизацию очищенной соли, используя схему, состоящую из выпарного аппарата, кристаллизатора и вакуум-фильтра. Результаты анализа исходной и очищенной соли представлены в табл. 10.3.

Степень очистки после однократной ННК с учётом формулы (3.11) можно рассчитать из соотношения:

$$C_0'/C_r = g\left[1-(1-g)k_L\right]^{-1}, \qquad (10.2)$$

где $C_0' = C_0/0.275$ и C_r — соответственно среднее содержание примеси в исходной и очищенной соли; C_0 — содержание примеси в исходном растворе с массовой долей CsI 0.275; g — доля кристаллизуемого раствора; k_L — характеристический коэффициент распределения.

Для $g = 0.8$ и $k_L = 0.1$ степень очистки $C_0'/C_r = 5.3$, что для большинства примесей соответствует экспериментальным данным, приведенным в табл. 10.3. Массовая кристаллизация позволяет снизить содержание некоторых примесей в соли ещё в 2...3 раза. В результате удаётся очистить соль от высокоизоморфной примеси рубидия в 25 раз, а от примеси калия — на порядок, что достаточно для получения монокристаллов CsI : Tl и CsI : Na с низким фоном собственного радиоактивного излучения.

Использованный при подготовке к анализу малорастворимых оксидов способ переведения их в раствор при помощи конденсированной фосфорной кислоты (разд. 2.2) оказался полезным для изучения коррозионной стойкости поверхности монокристаллического сапфира [24]. Орто-фосфорную кислоту наносили на поверхность кристалла, имеющего форму диска; после выдержки при 300 °С в течение 30 мин образовавшиеся продукты травления материала растворяли в бидистиллированной воде. Степень разрушения сапфира оценивали по содержанию алюминия в полученном растворе, которое определяли методом

Таблица 10.3. Результаты анализа иодида цезия (содержание примеси, мас.% $\times 10^{-5}$)*

Примесь	Исходная соль (осч 17-2)	Соль после очистки с помощью ННК	Соль после очистки с помощью ННК и массовой кристаллизации	Метод анализа**
Na	50	10	10	ЭФП
K	300	60	30	ЭФП
Rb	500	60	20	ЭФП
Mg	50	8	5	АФП
Ca	50	7	5	ЭФП
Ba	100	20	10	ЭФП
Al	10	2	2	СФМ
Cu	0.5	0.1	< 0.1	ЭАЭС
Pb	1	0.2	0.2	ЭАЭС
Mn	0.3	< 0.1	< 0.1	ЭАЭС
Fe	3	0.2	0.1	ЭФО
Co	1	< 0.4	< 0.4	ЭАЭС
Ni	1	< 0.4	< 0.4	ЭАЭС
CO_3^{2-}	100	10	6	ККМО
SO_4^{2-}	50	10	5	КФО
CrO_4^{2-}	2	0.5	0.3	КФО
Cl^-	50	< 20	< 20	КФО
Органический углерод	200	10	< 10	ККО

* Разброс результатов анализа каждого образца ≤ 14 отн.%; для пяти независимо полученных образцов разброс результатов ≤ 45 отн.%.

**ЭФП – атомно-эмиссионная фотометрия пламени; АФП – атомно-абсорбционная фотометрия пламени; СФМ – спектрофотометрия (молекулярная абсорбциометрия) растворов; ЭАЭС – экстракционно-атомно-эмиссионная спектрометрия; ЭФО – экстракционно-фотометрическое определение; ККМО – кристаллизационно-каталиметрическое определение; КФО – кристаллизационно-фотометрическое определение; ККО – кристаллизационно-кулонометрическое определение.

атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией пробы (разд. 4.7). Количественной характеристикой степени разрушения служила толщина растворённого слоя, которую оценивали по формуле:

$$h = 1.89\, m / \left(\pi R^2 \rho\right),$$

где $1.89 = M(Al_2O_3)/2M(Al)$ — отношение молярных масс Al_2O_3 и 2Al; m — среднее значение массы Al, перешедшего в раствор за одно травление; R — радиус сапфирового диска, см; $\rho = 3.98$ г/см^3 — плотность сапфира.

Зависимости стойкости сапфира от ряда исследуемых факторов представлены в таблицах 10.4, 10.5 и 10.6.

Из полученных данных следует, что скорость растворения одной и той же кристаллографической плоскости мало зависит от плотности дислокаций в диапазоне $10^3...10^5$ см$^{-2}$. Даже поры размером 0.1 мм, выходя на поверхность, не оказывают заметного влияния на коррозионную стойкость. По-видимому, вклад примесей в этот параметр тоже не является определяющим. Наибольший вклад в коррозионную стойкость вносят кристаллогра-

Таблица 10.4. Зависимость стойкости поверхности сапфира от вида обработки; выращивание по методу Киропулоса, плоскость (0001)

Вид обработки	Глубина повреждённого слоя, мкм	Толщина слоя, снятого за одно травление (h, мкм)
Естественная грань	0	0.72
Полировка	1...5	0.77
Тонкая шлифовка	20...30	0.96
Грубая шлифовка	<40	1.8

Таблица 10.5. Зависимость стойкости поверхности сапфира от плотности дислокаций

Метод выращивания	Плотность дислокаций, $см^{-2}$	Плоскость	Вид обработки поверхности	h, мкм
Вернейля	$(1...5)\cdot10^5$	(0001)	Полировка	0.75
			Естественная грань	0.82
Киропулоса	10^3	(0001)	Полировка	0.77
			Естественная грань	0.72
Горизонтальная направленная кристаллизация	$5\cdot10^3$	(0001)	Полировка	0.83
Степанова	10^5	(0001)	Полировка	0.73
			Естественная грань	0.72
		$(10\bar{1}0)$	Полировка	0.29
			Естественная грань	0.23
		$(11\bar{2}0)$	Полировка	0.15
			Естественная грань	0.12

фические особенности поверхности. Вне зависимости от метода выращивания и термообработки стойкость плоскости (0001) выражается значениями h 0.72...0.83 мкм, плоскости $(11\bar{2}0)$ — 0.12...0.15 мкм, плоскости $(10\bar{1}0)$ — 0.12...0.29 мкм. Такие различия удалось объяснить особенностями строения плоских сеток атомов в кристаллической решётке сапфира. Из технологических факторов наибольшее влияние на стойкость поверхности оказывает вид

Таблица 10.6. Стойкость поверхности легированного сапфира; выращивание по методу Вернейля

Кристалл	Содержание легирующей добавки, мас.%	Плоскость	h, мкм
Al_2O_3	--	$(10\bar{1}0)$	0.25
	--	(0001)	0.80
Al_2O_3:Cr	$1 \cdot 10^{-1}$	$(10\bar{1}0)$	0.25
	$6 \cdot 10^{-1}$	$(10\bar{1}0)$	0.20
	1.3	$(10\bar{1}0)$	0.12
	1.3	(0001)	0.80
Al_2O_3:Ti	$6 \cdot 10^{-2}$	$(10\bar{1}0)$	0.24
	$6 \cdot 10^{-2}$	(0001)	0.80

механической обработки: стойкость поверхности, подвергнутой грубой шлифовке, вдвое ниже, чем стойкость полированной поверхности или естественной грани кристалла.

Предложенная в качестве метода аналитического концентрирования центробежная направленная кристаллизация, ЦНК (разд. 3.3) оказалась эффективным методом очистки жидких кристаллов [25]. Применение в подобных случаях других методов кристаллизационной очистки (зонная или направленная кристаллизация из расплава в отсутствие поля центробежных сил) малоэффективно, т.к. кристаллизация идёт из мезофазы, обладающей высокой плотностью; это затрудняет диффузию примеси от фронта кристаллизации, приближая коэффициент распределения к единице. При проведении центробежной направленной кристаллизации удаётся существенно уменьшить толщину слоя мезофазы и в значительной мере устранить указанное ограничение: в условиях ЦНК основная часть мезофазного слоя должна отрываться от фронта кристаллизации и, попадая в высокотемпературную зону, переходить в изотропное состояние с существенно меньшей вяз-

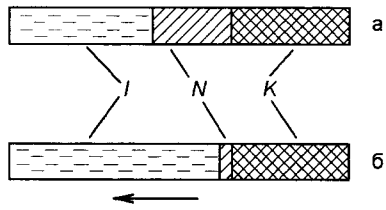


Рис. 10.13. Схема процессов обычной направленной кристаллизации (*а*) и ЦНК (*б*) жидкого кристалла: *I* – изотропный расплав; *N* – мезофаза; *K* – кристалл; стрелка показывает направление вектора ускорения центробежного поля

костью (рис. 10.13). Сказанное подтверждают результаты очистки нематического жидкого кристалла из класса ароматических сложных эфиров — 4-*н*-бутилоксифенил-4′-*н*-гексилоксибензоата — от примеси 4-*н*-гексилоксибензойной кислоты, используемой при его синтезе. Начальное содержание примеси составило 2.75 мас.%, длина образца — 50 мм, диаметр — 6 мм, центробежное ускорение — 700 единиц ускорения силы тяжести. Распределение примеси по длине образца при различных скоростях ЦНК (*f*) представлено на рис. 10.14. При степени кристаллизации $g = 0$ эффективные коэффициенты распределения исследуемой примеси оказались равными 0.02, 0.09, 0.68 и 0.96 для значений *f*, равных 5, 10, 15 и 20 мм/ч соответственно. При минимальной скорости кристаллизации чистота начального участка слитка возросла до 99.88 мас.%, тогда как после обычной зонной плавки с 14-ю проходами зоны чистота подобного жидкого кристалла с 97.7 мас.% увеличилась всего до 98.6 мас.%.

Предложенный ранее способ изготовления стекловидных излучателей на основе метафосфата лития для рентгенофлуоресцентного анализа простых и сложных оксидов (разд. 2.3.2) послужил моделью для получения нескольких новых ФМ. Метафосфатные стёкла, легированные оксидом висмута (III), удалось использовать в качестве радиационно-оптических конверторов для детектирования тепловых нейтронов [26]. Оптимальное содержание Bi_2O_3 оказалось равным 1.25 мас.% (рис. 10.15), световыход — 15 % относительно NaI : Tl, энергетическое разрешение (для α-частиц с энергией 5.5 МэВ) — 12 %, время затухания — 3 мкс. Вы-

Рис. 10.14. Распределение 4-н-гексилоксибензойной кислоты по длине образца 4-н-бутилоксифенил-4′-н-гексилбензоата при ЦНК со скоростью 5 (*а*), 10 (*б*), 15 (*в*) и 20 (г) мм/ч; g – степень кристаллизации вещества

бор матрицы для таких детекторов обусловлен большим сечением захвата тепловых нейтронов по реакции $^6Li(n,\alpha)T$, где T – ядро атома трития (естественная смесь изотопов содержит 7.3 мас.% ^6Li). По сравнению с известным сцинтиллятором – монокристаллическим германатом висмута – спектр радиолюминесценции стёкол $LiPO_3$: Bi сдвинут в красную область (рис. 10.16). Как видно из данных табл. 10.7, предложенный сцинтиллятор для детектирования тепловых нейтронов по относительному световы-

Рис. 10.15. Световыход как функция содержания Bi_2O_3 в стёклах $LiPO_3$:Bi при облучении α-частицами (*1*), нейтронами и электронами (*2*)

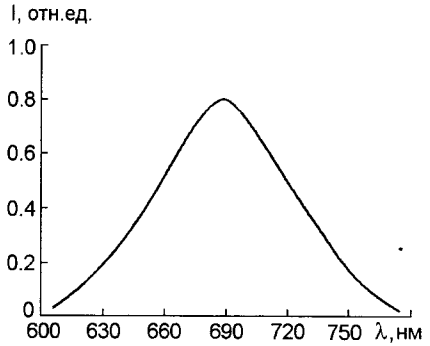


Рис. 10.16. Спектр радиолюминесценции стекла $LiPO_3$:Bi

ходу и времени затухания превосходит известный из литературы LiF : W, а по энергетическому разрешению – ZnS : Ag. Преимуществами $LiPO_3$: Bi по сравнению с монокристаллами NaI : Tl и LiI : Eu является простота изготовления стекловидного детектора и его малая гигроскопичность.

Стёкла на основе метафосфата лития, легированные РЗЭ, оказались перспективными фотолюминесцентными материала-

Таблица 10.7. Характеристики некоторых сцинтилляторов для детектирования тепловых нейтронов

Материал	Относительный световыход , %	Энергетическое разрешение, %	Время затухания, мкс
NaI:Tl (монокристалл)	100	5	0.25
LiI:Eu (монокристалл)	35	5...10	1
LiF:W (монокристалл)	3	15	50
ZnS:Ag (порошок)	200	>100	>10
$LiPO_3$:Bi (стекло)	15	12	3

ми [27]. Синтезированные стёкла содержали 1 мас.% РЗЭ. Все полученные стёкла были прозрачными, образцы с добавками Pr, Nd и Ho имели, соответственно, жёлто-зелёную, голубую и розовую окраску, остальные стёкла были неокрашенными. В табл. 10. 8 представлены условия синтеза этих стёкол и наиболее интенсивные линии их люминесценции, которую возбуждали при комнатной температуре, используя длину волны 325 нм HeCd-лазера. Для получения стёкол с максимальными содержаниями европия, церия и тербия в низших степенях окисления использовали тигли из стеклоуглерода (СУ), атмосферу аргона и добавки восстановителя – сахара.

Появление в спектрах люминесценции линий вблизи 420 ... 440 нм свидетельствовало о присутствии в образцах Eu(II), линии 595, 620 нм были обусловлены наличием в стёклах Eu(III); люминесценция Eu(II) была существенно выше, чем Eu(III). Ещё заметнее оказалась разница в люминесценции Ce(IV) и Ce(III): линия 660 нм, соответствующая Ce(IV), была во много раз слабее линий 380, 390 нм, соответствующих Ce(III). А Tb(IV) в стёклах вообще не люминесцировал, и люминесценция образцов, содержавших тербий, была обусловлена восстановлением части этого элемента до трёхвалентного состояния. Наибольшую интенсивность люминесценции имели образцы, легированные трёхвалентным диспрозием (575 нм) и трёхвалентным церием (390 нм).

В стёклах на основе метафосфата лития удалось синтезировать кластеры CdS [28]. Установлен характерный длинноволновой сдвиг спектров поглощения образцов этих стёкол при увеличении времени их температурного отжига (рис. 10.17). В образцах с малым содержанием CdS по изменению формы длинноволнового края полосы поглощения (рис. 10.18) устанавливался момент зарождения коллективных электронных состояний в кластерах CdS.

Наконец, химический анализ ФМ в некоторых случаях становится **составной частью технологии** получения материала с за-

Таблица 10.8. Условия синтеза и наиболее интенсивные линии люминесценции стёкол $LiPO_3$, легированных РЗЭ

Легирующая добавка	Условия синтеза	Длина волны, нм	Интенсивность, люминесценции, отн. единицы
1	2	3	4
—	Воздух, Pt тигель	428	1.2
Pr_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.1
Nd_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	3.3
Sm_2O_3	Воздух, Pt тигель	428 600	3.0 0.1
Gd_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.1
Dy_2O_3	Воздух, Pt тигель	480 575	90 320
Ho_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Er_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	3.9
Tm_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	5.7
Yb_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Lu_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Eu_2O_3	Воздух, Pt тигель	620 595	1.8 0.75
$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	Воздух, Pt тигель	620 595	1.6 0.7

Продолжение табл. 10.8.

1	2	3	4
$EuCl_2$	Воздух, Pt тигель	620 595 430	1.7 0.7 1.3
$EuCl_2$	Воздух, СУ тигель, сахар	620 595 450	1.2 0.3 5.1
$EuCl_2$	Аргон, СУ тигель	620 595 440	4.0 1.0 9.0
CeO_2	Воздух, Pt тигель	660	0.5
$CeCl_3$	Воздух, Pt тигель	380	30
$CeCl_3$	Воздух, СУ тигель, сахар	390	100
$CeCl_3$	Аргон, СУ тигель	380	45
Tb_4O_7	Воздух, Pt тигель	550	0.5
Tb_4O_7	Воздух, СУ тигель, сахар	550	2.4
Tb_4O_7	Аргон, СУ тигель	552	3.3

данными свойствами. Примером может служить процесс твёрдофазного синтеза оксидной сверхпроводящей керамики из оксидов тяжёлых металлов (меди, иттрия, свинца, таллия и др.), а также из карбонатов щелочноземельных металлов (бария, стронция, кальция). О полноте протекания твёрдофазного синтеза обычно судят по данным рентгенофазового анализа. Оказалось, однако,

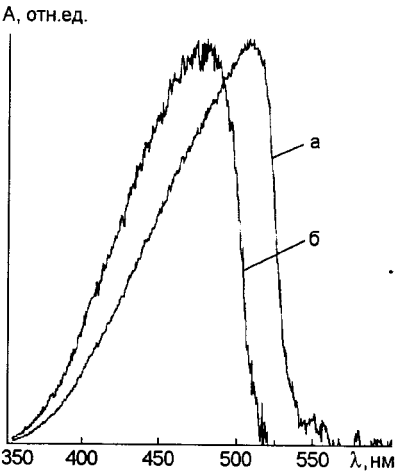


Рис. 10.17. Спектры поглощения образцов стёкол $LiPO_3$, содержащих наночастицы CdS и отожженных при 350 °C в течение 5 мин (*а*, максимум поглощения 507 нм) и 2 мин (*б*, максимум поглощения 483 нм). Начальное содержание CdS – 1.25 мас. %

что проще и надёжней (особенно на заключительной стадии процесса) судить об этом по результатам определения в синтезируе-

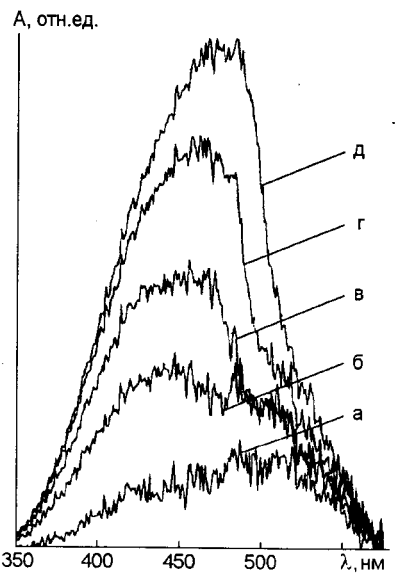


Рис. 10.18. Спектры поглощения образцов стёкол $LiPO_3$, содержащих наночастицы CdS и отожженных при 350 °C в течение 2 мин (*а*), 10 мин (*б*), 15 мин (*в*), 20 мин (*г*), 25 мин (*д*). Начальное содержание CdS – 0.25 мас. %, максимумы поглощения (нм) равны, соответственно, 529, 445, 455, 470 и 487

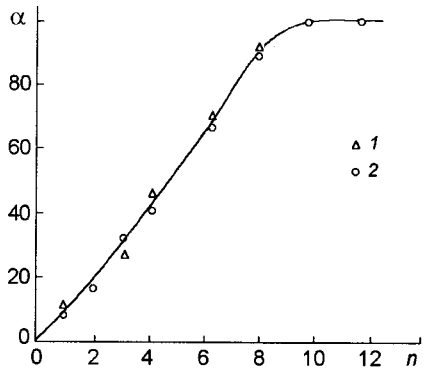


Рис. 10.19. Оценка выхода (α) синтезируемой ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в зависимости от числа циклов термообработки (n) по данным рентгенофазового анализа (*1*) и по результатам кулонометрического определения остаточных количеств карбонатов (*2*)

мом продукте остаточных количеств карбонатов [2, 6], наличие которых обусловлено неполнотой твёрдофазного синтеза (рис. 10.19).

Таким образом, при решении фундаментальных и прикладных проблем, относящихся к ФМ, полезны активные эксперименты, в которых на равных участвуют материаловеды и химики-аналитики. Для аналитической химии как науки указанное направление исследований представляется весьма перспективным.

Литература

1. J.G.Bednorts, K.A.Müller // Z.Phys. 1986. Bd. B64. P.189.

2. А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №3. С.270.

3. А.Н.Панова, К.В.Шахова, Н.В.Ширан, Б.Л.Тиман, Э.С.Золотовицкая, Б.М.Фидельман // Монокристаллы, сцинтилляторы, органические люминофоры. Вып. 5, ч.1. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1969. С.293.

4. С.Ю.Сумароков, Н.И.Шевцов, В.Ф.Ткаченко, Р.Ф.Рамакаева, Л.А.Коток, К.Н.Беликов, А.Б.Бланк // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т.6, №1. С.216.

5. A.B.Blank, O.V.Gayduk, R.P.Pantaler, I.I.Filippovich // Functional Materials. 1996. V.3, No.2. P.211.

6. A.B.Blank, E.S.Zolotovitskaya, R.P.Pantaler, I.V.Pulyaeva, S.Yu.Sumarokov, N.I.Shevtsov // Functional Materials. 1994. V.1, No.1. P.86.

7. Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк, Л.А.Квичко, Р.Ф.Рамакаева, Т.Ф. Алёхина, В.А.Штительман // Заводск. лабор. 1990. Т.56, №8. С.31.

8. А.М.Кудин, А.Н.Панова, Л.В.Удовиченко // Сцинтилляционные материалы. 1987. Сб. научн. тр. №20. Харьков : ВНИИ монокристаллов. С.30.

9. Л.В.Атрощенко, А.Б.Бланк, Л.М.Никитина, Я.А.Обуховский, В.И.Сало // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №8. С.1402.

10. С.В.Алчингян, Л.В.Атрощенко, А.Б.Бланк, Л.М.Никитина, Я.А.Обуховский, Н.В.Хадеева // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т.27, №5. С. 1061.

11. Л.В.Атрощенко, Л.В.Глушкова, Э.С.Золотовицкая, В.И.Маковеев, В.Г.Потапова, В.И.Сало, Т.Н.Трубаева, Н.В.Ходеева // Высокочистые вещества. 1994. №3. С.33.

12. Л.В.Атрощенко, И.В.Пуляева, Е.Д.Ковтун, В.И.Сало, Н.В.Ходеева, О.Э.Даниленко // Неорганические материалы. 1994. Т.30, №1. С.112.

13. Л.М.Сойфер, М.И.Шахнович, А.И.Чубенко, А.Б.Бланк // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т.2, №1. С.26.

14. В.И.Горилецкий, А.В.Радкевич, Л.М.Сойфер, В.И.Сумин, Л.В.Гудзенко, В.В.Угланова, Л.Г.Эйдельман // Функциональные материалы. 1994. Т.1, №2. С.142.

15. L.I.Afanasiadi, A.B.Blank, L.A.Kvichko, L.A.Kotok, Yu.G.Litvinenko, E.T.Mogilko, Z.M.Nartova, V.A.Pavlyuk, A.S.Pirogov, S.G.Sheshina // Bull. Mater. Sci. 1991. V.14, No.2. P.335.

16. А.Б.Бланк, В.Т.Загоскин, Ю.Г.Литвиненко, Э.Т.Могилко, З.М.Нартова, Л.М.Никитина. И.В.Пуляева, Н.И.Шевцов // Проблемы материаловедения. Сб. научн. тр. №25. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1989. С.56.

17. Н.Єгорова, С.Ніжанковський, А.Данько, С.Стецько // Вісник Львівськ. ун-ту. Серія фізична. 2001. Вип.34. С.200.

18. А.Б.Бланк, О.П.Ильченко, Л.А.Литвинов, В.В.Пищик. И.В.Пуляева, Л.И.Филиппович. Заводск. лабор. 1992. Т.58, №8. С.6.

19. A.B.Blank, G.A.Babich, A.S.Gershun, B.V.Grinyov, N.N.Smirnov, R.A.Nikulina, L.I.Filippovich // Functional Materials. 1999. V.6, No.4. P.782.

20. Ф.Я.Кульба, В.Е.Миронов. Журн. неорг. химии. 1957. Т.2, №12. С.2734 и 2741; 1958. Т.3, №11. С.2480; Химия таллия. Москва: Госхимиздат. 1962. 207с.

21. Stability Constants. Special Publication. London: The Chemical Society. 1964. No. 17. P. 342; 1971. No. 25. P. 221.

22. А.Б.Бланк, В.Г.Чепурная // Массовая кристаллизация. Научн.тр., вып.3. Москва: ИРЕА. 1977. С.84.

23. O.M.Smirnova, V.V.Aliseychik, A.B.Blank // Functional Materials. 1998. V.5, No.1. P.133.

24. Л.А.Литвинов, Т.В.Друзенко, В.Г.Потапова, А.Б.Бланк // Кристаллография. 2001. Т.46, №2. С.347.

25. О.П.Чернова, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, В.А.Молочко, Г.М.Курдюмов // Журн. прикл. химии. 1979. Т.52, №8. С.1894.

26. V.A.Tarasov, N.I.Shevtsov, I.I.Mirenskaya, A.B.Blank. Nucl. Insrum. & Meth. in Phys. Res. A. V.438. P.577.

27. S.Yu.Sumarokov, J.H.Whang, S.J.Jung, J.M.Lee, S.H.Choi // Functional Materials. 2001. V.8, No. 4. P.764.

28. A.B.Blank, O.V.Boreyko, B.V.Grinyov, A.N.Lebedenko, Yu.V.Malyukin, N.I.Shevtsov, S.Yu.Sumarokov // Functional Materials. 1999. V.6, No.4. P.683.

Национальная академия наук Украины
НТК «Институт монокристаллов»

Бланк Аврам Борисович

Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов

Ответственный секретарь Е.В. Щербина

Компьютерная верстка С.И. Кривоногов

Подготовка рисунков Г.Г. Найдюк, С.А. Ткаченко

Сдано в набор 15.11.2004. Подписано в печать 20.03.2005.
Формат 60×84 1/16. Бумага типогр. Гарнитура Petersburg
Печать высокая с ФПФ. Усл. печ. л. 22
Усл. кр.-отт. Уч.-изд. Тираж 300 экз.
Заказ №

Харьков
Институт монокристаллов
2005